

EDNA REGINA SPADA

**Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de  
Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas**

Florianópolis  
2007

# **Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas**

**Edna Regina Spada**  
**Autora**

**Maria Luisa Sartorelli**  
**Orientadora**

*Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Física.*

**UFSC – Florianópolis**  
**Julho de 2007**

EDNA REGINA SPADA

## **Eletrodeposição de Redes Porosas Ordenadas de Cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas**

Dissertação aprovada como requisito  
para a obtenção do grau de MESTRE  
no Programa de Pós-Graduação em  
Física na Universidade Federal de  
Santa Catarina.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

Banca Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Luisa Sartorelli  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alberto Passos Guimarães  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Sergio Gama  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Clederson Paduani  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Paulo Cesar T. D'Ajello  
Universidade Federal de Santa Catarina

## EPÍGRAFE

“Não conheço fato mais encorajador do que a  
inquestionável capacidade do homem  
para elevar a sua existência  
através de um esforço consciente.”

(Henry David Thoreau)



## AGRADECIMENTOS

- À professora Dra. Maria Luisa Sartorelli, por toda paciência, incentivo e dedicação ao longo do desenvolvimento do trabalho.
- À professora Dra. Lia Silva de Oliveira por todo apoio e incentivo.
- À Dra. Marilene Francisca de Campos Angioletti, por todos os “puxões de orelha” nos momentos de desânimo.
- Ao professor Dr. André Avelino Pasa.
- Aos amigos do LFFS e LabSiN, pelos momentos de descontração, sugestões e discussões.
- Ao prof. Dr. Osvaldo Frederico Schilling Neto.
- Ao prof. Dr. Antônio Azevedo da Costa e a Alexandre Barbosa de Oliveira, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.
- À coordenação do curso de Pós-Graduação em Física.

## ABSTRACT

This work aimed at the fabrication of ordered magnetic nanostructures and the characterization of their magnetoresistive properties. Ordered antidot structures of cobalt and NiFe were produced by the combined use of electrodeposition and nanosphere lithography, directly on silicon substrates, without the use of a seed layer. Monodisperse polystyrene microspheres with diameters 165, 496 and 600 nm were used to produce spin-coated colloidal masks, with thickness homogeneity over areas of  $\text{cm}^2$ . Prior to nanostructuring, compact films of electrodeposited cobalt and NiFe were characterized in terms of their structural and magnetic properties. For cobalt films a new electrolyte, based on sodium citrate, was developed, which yields thin cobalt films, with low (19 Oe) and constant coercive fields down to a thickness of 15 nm. For NiFe films a saccharine-based electrolyte was used that allows the galvanostatic deposition of NiFe alloys with a tunable Ni composition (78 – 95 wt%), dependent on current density. Alloys with higher Ni concentration develop an out-of-plane easy axis of magnetization. It was shown that the quality of nanostructured films depend critically on the quality of the colloidal masks. Galvanostatically deposited NiFe porous films show a concentration gradient along the growth axis that yields a complex magnetoresistive behavior. On the other hand, a simple model based on the phenomenology of anisotropic magnetoresistance could qualitatively explain the magnetoresistive behavior of cobalt antidot structures. The magnetoresistance of thin cobalt films that were nanostructured by 165 nm colloidal masks showed a strong hysteretic component that indicates the presence of magnetic domains, with a coercive field of 345 Oe. This is 20 times higher than the coercive field of thin compact films and 2.5 times higher than the values reported in the literature, for similar cobalt antidot structures.

**Key words:** Nanosphere lithography, Electrodeposition, Magnetic antidots, Co, NiFe alloys

## RESUMO

Este trabalho visou a fabricação de nanoestruturas ordenadas magnéticas, e a caracterização de suas propriedades magnetorresistivas. Redes porosas ordenadas de cobalto e de NiFe foram fabricadas por eletrodeposição associada ao uso de litografia de nanoesferas, diretamente em substratos de silício, sem o uso de camada semente. Para tanto, máscaras coloidais bidimensionais foram produzidas por spin-coating, com homogeneidade de espessura em áreas da ordem de  $\text{cm}^2$ , usando esferas monodispersas de poliestireno com diâmetros de 165, 496 e 600 nm. A etapa de fabricação das nanoestruturas foi precedida de uma caracterização estrutural e magnética de filmes finos compactos de cobalto e de FeNi eletrodepositados. Para os filmes de cobalto desenvolveu-se um eletrólito à base de citrato de sódio que permite a fabricação, inédita, de filmes finos de cobalto com campo coercivo baixo ( $\sim 19$  Oe) e constante até a espessura de 15 nm. Para os filmes de NiFe utilizou-se um eletrólito à base de sacarina que permite a deposição galvanostática de ligas de NiFe, cuja concentração de Ni varia entre 78 a 93 % em peso, em função da densidade de corrente utilizada. Verificou-se que ligas ricas em Ni desenvolvem uma direção de fácil magnetização fora do plano da amostra. Demonstramos que a obtenção de redes porosas nanoestruturadas de qualidade de ambos os materiais depende criticamente da qualidade da máscara coloidal. A eletrodeposição galvanostática de redes porosas de NiFe gera um gradiente de composição ao longo da espessura da amostra que resulta em um comportamento magnetorresistivo complexo. O comportamento magnetorresistivo de redes porosas de cobalto pôde ser descrito qualitativamente, baseado na descrição fenomenológica da magnetorresistência anisotrópica. Filmes finos de cobalto, nanoestruturados a partir de esferas de 165 nm, exibem uma forte componente histerética, indicativa da presença de domínios ancorados pela estrutura de poros e com campo coercivo de 345 Oe, cerca de 20 vezes mais alto que em filmes compactos e 2,5 maior que em redes porosas de cobalto descritas na literatura.

**Palavras chave:** Litografia de nanoesferas, Eletrodeposição, Redes porosas ordenadas magnéticas, Co, Ligas de NiFe

## Índice

### 1 – Introdução

1.1 Litografia de nanoesferas.....	1
1.2 Redes porosas ordenadas magnéticas.....	2
1.3 Motivação do trabalho.....	4

### 2 – Magnetorresistência

2.1 Materiais Ferromagnéticos.....	6
2.2 Energia magnética em materiais ferromagnéticos.....	8
2.3 Domínios magnéticos .....	10
2.4 Curva de histerese magnética.....	11
2.5 Transporte eletrônico em materiais magnéticos.....	12
2.5.1 Modelo de duas correntes para metais de transição.....	15
2.5.2 Dependência com a temperatura.....	16
2.5.3 Magnetorresistência.....	18
2.5.4 Magnetorresistência Anisotrópica.....	19
2.5.5 Mecanismo da AMR.....	23

### 3 - Teoria Básica de Eletrodeposição

3.1 Reações de Oxi-Redução .....	27
3.2 Interface semicondutor/eletrolito .....	28
3.3 Potencial de equilíbrio .....	28
3.4 Sobrepotencial ( $\eta$ ) .....	29
3.5 Nucleação e Crescimento.....	32
3.6 Eletrodeposição de ligas metálicas.....	33
3.7 Influência de aditivos.....	35

### 4 – Técnicas e Procedimentos Experimentais

4.1 Preparação do substrato.....	37
4.2 Eletrodeposição.....	39
4.2.1 Voltametria.....	41
4.2.2 Transiente de corrente/potencial.....	42
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44

4.4 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	45
4.5 Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	45
4.6 Magnetorresistência Anisotrópica (AMR).....	46
4.7 Magnetometria de Gradiente de Força Alternado (AGFM).....	49
4.8 Magnetometria por Efeito Kerr Transversal (t-MOKE) .....	50
 5 – Eletrodeposição de cobalto sobre silício	
5.1 Introdução.....	51
5.2 Revisão: Eletrodeposição de cobalto sobre semicondutores.....	51
5.3 Resultados: Eletrodeposição de filmes finos compactos de Co em silício.....	54
5.3.1 Voltametria Cíclica.....	55
5.3.2 Eletrodeposição.....	56
5.3.3 Caracterização Estrutural.....	57
5.3.4 Caracterização Magnética.....	63
5.4 Conclusões.....	66
 6 – Eletrodeposição de NiFe sobre silício	
6.1 Introdução.....	67
6.2 Aspectos da Eletrodeposição de NiFe.	
6.2.1 Co-deposição Anômala.....	68
6.2.2 Gradiente de Composição.....	68
6.3 Resultados: Eletrodeposição de filmes finos compactos de NiFe em silício	
6.3.1 Voltametria Cíclica.....	70
6.3.2 Eletrodeposição.....	71
6.3.3 Caracterização Estrutural.....	72
6.3.4 Caracterização Magnética.....	79
6.4 Conclusões .....	88
 7 – Eletrodeposição via Litografia de Nanoesferas	
7.1 Introdução.....	89
7.2 EDLiN em nanoestruturação de materiais magnéticos.....	89

7.3 Mecanismos de ordenamento de suspensões coloidais.....	91
7.4 Preparação dos cristais coloidais.....	94
7.5 Cálculo da Espessura.....	97
7.6 Eletrodeposição de Redes Porosas Metálicas.....	100
7.6.1 Influência da qualidade da máscara na curva de deposição.....	101
7.6.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	104
7.6.3 Fator de preenchimento.....	106
7.7 Redes porosas de cobalto.....	109
7.8 Redes porosas de NiFe.....	112
 8 – Magnetorresistência anisotrópica em redes porosas	
8.1 Introdução.....	117
8.2 AMR em redes porosas de NiFe.....	117
8.3 AMR em redes porosas de Co.....	121
8.3.1 Interpretação das curvas de MR.....	124
 9 – Conclusões e Perspectivas Futuras .....	132
 10 – Referências Bibliográficas.....	134

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 Litografia de nanoesferas

Recentemente tem havido um grande e amplo interesse no estudo de matéria nanoestruturada e na exploração de suas propriedades. Na escala que vai de dezenas a centenas de nanômetros, a matéria contém cerca de  $10^6$  a  $10^{12}$  átomos, e possui, portanto, propriedades típicas de matéria condensada. No entanto, em dimensões tão pequenas, a interação gravitacional é fraca e comparável, em intensidade, a interações de superfície, como capilaridade e forças de van der Waals. Nessa nova correlação entre forças elétricas e gravitacionais, efeitos de auto-ordenamento exercem papel fundamental e estão sendo cada vez mais explorados em processos “bottom-up” de nanoestruturação de materiais. Além disso, efeitos quânticos tornam-se relevantes. Em particular, efeitos quânticos na interação da luz com a matéria passam a ser observados na faixa da luz visível, descortinando um imenso leque de fenômenos óticos a serem estudados e explorados em dispositivos fotônicos. Propriedades elétricas e magnéticas também são afetadas, originando fenômenos de grande importância tecnológica, como a magnetorresistência gigante (GMR), na década de 90, e abrindo novas áreas de pesquisa, como é o caso da spintrônica.

A nanoestruturação de materiais pode ser alcançada por processos tradicionais, “top-down”, como é o caso da litografia [1]. Técnicas refinadas, derivadas da microeletrônica, usam litografia de feixe de elétrons para obter estruturas com resolução de dezenas de nanômetros. Uma outra vertente utiliza equipamentos de varredura de ponta de prova para gravar, depositar ou estampar estruturas nanométricas em substrato plano. No entanto, essas técnicas apresentam grandes limitações, devido à baixa velocidade de processamento e ao alto custo inerente, surgindo a necessidade de se explorar outros métodos mais flexíveis.

Um método alternativo de nanoestruturação e que prescinde de grandes investimentos é a litografia de nanoesferas (LiN) [2], baseada em processos de auto-organização. Nesse processo, utiliza-se como máscara litográfica um arranjo auto-ordenado de esferas submicrométricas monodispersas. O material

a ser nanoestruturado preenche os interstícios da máscara por eletrodeposição (EDLiN). Após a remoção desta, obtém-se uma rede porosa ordenada.

O grande atrativo da LiN é a possibilidade de gerar nanoestruturas periódicas em grandes áreas a um custo relativamente baixo, uma vez que não há a manipulação direta das nanoesferas; elas se auto-organizam sob a ação de forças capilares, formando estruturas hexagonais ou cúbicas com periodicidade de médio ou longo alcance, dependendo do refinamento da técnica de cristalização usada. Outra vantagem é que a LiN permite uma periodicidade em uma escala que vai de 50 nm a 1000 nm, dependendo do diâmetro das esferas que formam a máscara. Nos processos litográficos tradicionais, a obtenção de estruturas com resolução nanométrica exige o uso de feixes de elétrons, íons, raios-x ou ultra-violeta curtos (deep UV), capazes de nanoestruturar áreas muito pequenas, da ordem de  $\mu\text{m}^2$ . Além disso, tais técnicas estão disponíveis somente em alguns poucos laboratórios ao redor do mundo.

Outra característica ímpar da litografia de nanoesferas é que a nanoestruturação ocorre não só no plano do filme, mas também na direção perpendicular a este, o que pode gerar propriedades diferenciadas dependentes da espessura, como é o caso do campo coercivo oscilatório de redes porosas magnéticas, relatado por Zhukov e colaboradores [3]. Nenhuma outra técnica litográfica atual permite este grau de liberdade adicional.

## **1.2 Redes porosas ordenadas magnéticas**

Em magnetismo, o estudo das propriedades de sistemas nanoestruturados é uma área de extrema atualidade. O interesse é motivado, em grande parte, pela demanda sempre crescente da indústria de mídia magnética por dispositivos de alta densidade. Mas existe também o interesse acadêmico intrínseco em se estudar e testar conceitos fundamentais de magnetismo em nanoescala [4].

Os primeiros sistemas (micro)estruturados investigados, visando a aplicação em mídia magnética de alta densidade, eram formados por redes ordenadas de pilares, discos, quadrados, etc, que pudessem servir como *bits* de informação. Isso exige que cada objeto da rede (i) possua uma anisotropia



magnética uniaxial, que permita a definição de um *bit* 0 (*up*) ou 1 (*down*); (ii) seja estável, isto é, mantenha a orientação determinada ao longo do tempo; (iii) possa se reorientar sem afetar a orientação dos *bits* vizinhos. Essas condições impõem um limite à contínua redução das dimensões dos objetos e ao aumento da densidade de *bits*. De um lado, há o chamado limite superparamagnético: abaixo de um volume  $V$  crítico, a energia térmica  $kT$  é comparável à energia de anisotropia  $KV$ , sendo  $K$  a constante de anisotropia magnética, que mantém a magnetização da partícula alinhada. Nesse caso, flutuações térmicas são suficientes para provocar a reorientação da partícula magnética, que passa então a se comportar como um paramagneto, sofrendo reorientações aleatórias. Ou seja, a informação, armazenada na forma de uma orientação específica do momento magnético da partícula, se perde. Por outro lado, as interações dipolares entre as partículas aumentam com a proximidade dos objetos, de forma que a reorientação de uma partícula deixa de ser independente da orientação de suas vizinhas.

Uma das estratégias encontradas para empurrar o limite superparamagnético para mais longe consiste em fabricar nanopilares, que por sua própria geometria, possuem uma anisotropia uniaxial  $K$  mais alta, que os tornam mais estáveis frente a flutuações térmicas. Por exemplo, C. A. Ross *et al* demonstraram essa possibilidade em redes quadradas de nanopilares de cobalto com periodicidade de 100 nm, fabricados por litografia de interferência associada à eletrodeposição [5].

Uma proposta alternativa, com possível aplicação em memória magnética, foi lançada em 1997 por Cowburn, Adeyeye e Bland [6]. Ao invés de usar redes de objetos magnéticos imersos em uma matriz não magnética, eles fabricaram a estrutura inversa, isto é, um filme magnético com uma rede ordenada de poros (*antidots*). As vantagens desse sistema, como possível mídia magnética, frente à rede de ilhas magnéticas, são as seguintes: (i) o limite superparamagnético para o tamanho mínimo de um *bit* deixa de existir, uma vez que não há volume isolado de material magnético; (ii) a anisotropia de forma, que surge da presença dos poros ordenados, aumenta à medida que o tamanho do poro diminui, ou seja, a estabilidade dos *bits* aumenta com o aumento da densidade de informação; (iii) o sistema, como um todo, mantém o acoplamento ferromagnético, ou seja, a temperatura de Curie, que marca a

transição de um estado ferromagnético para o estado paramagnético, se mantém inalterada [6]. Esse trabalho originou uma série de estudos em redes porosas ordenadas, fabricadas basicamente pelas técnicas litográficas tradicionais. Mapeamento de domínios [7-11], processos de inversão da magnetização [10,11], indução de anisotropias [12, 13], simulações micromagnéticas [11, 13-20], magnetotransporte [16 -19] e propriedades dinâmicas foram os temas mais investigados nessas redes [20, 21].

Nesses trabalhos, no entanto, as redes porosas estão definidas na escala micrométrica. A exceção é a rede investigada em [18], fabricada por litografia de ultra-violeta curto (“deep UV-lithography”), com periodicidade de 400 nm e diâmetro de poro de 250 nm, litogravada em uma área de 4 x 4 mm<sup>2</sup>.

Outros autores, buscando redes porosas com periodicidade nanométrica e em grandes áreas, passaram a utilizar membranas de alumina anódica como substrato, sobre o qual se deposita, por pulverização catódica, uma fina camada de material ferromagnético. Como se sabe, as membranas de alumina, quando anodizadas em condições específicas, exibem um arranjo regular hexagonal de poros, com diâmetro e espaçamento uniformes. O filme magnético recobre a estrutura porosa replicando a mesma [22-24]. Apesar de tais sistemas apresentarem poros com diâmetros tão pequenos quanto 20 nm, a alta rugosidade da superfície não permite que o efeito da anisotropia de forma, gerada pela sua arquitetura hexagonal, seja investigado de maneira independente e reproduzível.

### **1.3 Motivação do trabalho**

Apesar do aumento exponencial do número de trabalhos envolvendo a nanoestruturação de materiais por EDLiN, a investigação das propriedades magnéticas de redes porosas ordenadas assim fabricadas se limitou, até o momento, ao estudo de sua configuração de domínios [3], e determinação de seu campo coercivo [3, 25]. Apenas dois trabalhos investigaram, e de maneira superficial, as propriedades de magnetotransporte de tais estruturas e nenhum explorou a dependência dessas propriedades com a espessura [26, 27].

Esse fato não é fortuito. Existem alguns requisitos básicos que precisam ser atendidos para que as propriedades magnetorresistivas de tais sistemas

possam ser investigadas com precisão. Em primeiro lugar, o substrato deve ser isolante, garantindo que as linhas de corrente atravessem somente a rede porosa. Em segundo lugar, o processo de eletrodeposição do material deve ser bem conhecido, devendo-se usar eletrólitos que resultem em filmes compactos e de baixa rugosidade. Finalmente, a rede porosa deve crescer de maneira homogênea, com espessura constante em toda a área da amostra, a fim de que as propriedades mensuradas possam ser corretamente interpretadas em termos de uma geometria específica.

Neste trabalho apresentamos um estudo cuidadoso, que busca atender a todas as condições elencadas acima, culminando com a apresentação, inédita na literatura, do comportamento magnetorresistivo de redes porosas ordenadas de cobalto e de NiFe.

Além desta introdução, o trabalho conta com:

Capítulo 2: onde são expostos alguns conceitos básicos sobre materiais ferromagnéticos e magnetorresistência;

Capítulo 3: versando sobre a teoria básica de eletrodeposição;

Capítulo 4: descrição das técnicas experimentais utilizadas;

Capítulo 5: dedicado à investigação da eletrodeposição e caracterização de filmes compactos de cobalto sobre substratos de silício.

Capítulo 6: dedicado à investigação da eletrodeposição e caracterização de filmes compactos de NiFe sobre silício. Os capítulos 5 e 6 são de extrema importância, pois a partir dos resultados obtidos neles é que será possível a inferência dos efeitos da nanoestruturação nas propriedades das amostras preparadas.

Capítulos 7 e 8: onde será apresentada a técnica de EDLiN, bem como os resultados advindos de sua utilização.

E finalmente o Capítulo 9, onde são expostas as conclusões referentes ao trabalho.

## Capítulo 2 – Magnetorresistência

### 2.1 Materiais Ferromagnéticos

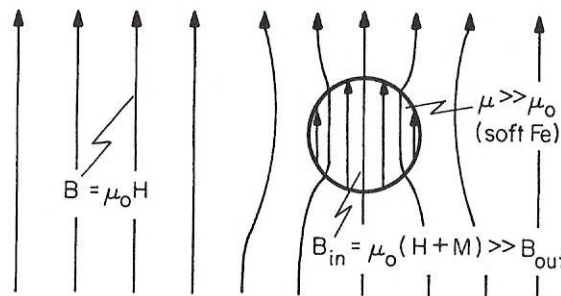
A indução magnética  $B$  pode ser expressa no Sistema Internacional como:  $B = \mu_0(H + M)$ , onde  $H$  é o campo externo aplicado e  $M$  é a magnetização intrínseca da amostra. A resposta magnética de um material, frente a um campo magnético aplicado, é dada pela susceptibilidade magnética  $\chi_m$ :

$$M = \chi_m H.$$

A indução magnética  $B$  se relaciona com  $M$  e  $H$  através da permeabilidade  $\mu = \mu_r \mu_0$ , com  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Henry / m:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (H + \chi_m H) = \mu_0 (1 + \chi_m) H = \mu H.$$

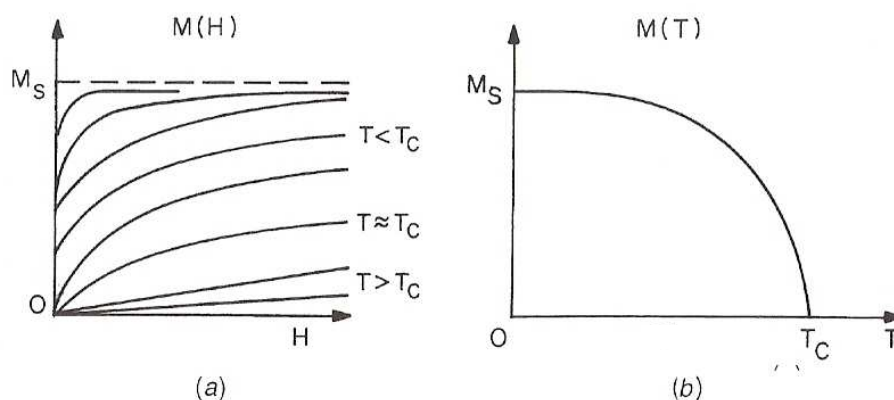
Portanto,  $\mu_r = 1 + \chi_m$ . Os parâmetros  $\mu_r$  e  $\chi_m$  são formas diferentes de descrever a resposta de um material a um campo magnético. A resposta magnética  $M$  de uma amostra, frente a um campo  $H$ , faz com que  $B/\mu_0$  seja diferente de  $H$  dentro do material. Ou seja,  $H$  é a causa e  $M$  é o efeito material.  $B$  é a indução total, que inclui tanto a contribuição  $\mu_0 H$ , devido a correntes macroscópicas, quanto a resposta do material,  $\mu_0 M$ , devido a correntes microscópicas (Figura 2.1).



**Figura 2.1:**  $B$  no vácuo é proporcional a  $H$ . Na presença de um material ferromagnético há uma contribuição adicional devida à magnetização da amostra e  $B = \mu_0 (H + M)$  [28].

Nos materiais ferromagnéticos de alta permeabilidade, a diferença entre  $B$  e  $\mu_0 M$  é desconsiderada na maioria dos experimentos. Isso porque, nestes materiais, o valor assumido por  $M$  é muito maior do que  $H$ .

Materiais ferromagnéticos se caracterizam por apresentarem um ordenamento de longo alcance de seus momentos atômicos, mesmo na ausência de campo magnético. Essa magnetização espontânea desaparece, no entanto, acima de uma temperatura de ordenamento, chamada temperatura de Curie,  $T_C$  (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** (a) Magnetização versus campo, (b) Dependência da magnetização de saturação com a temperatura, onde  $T_C$  é a temperatura de Curie [28].

Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnetizante  $H$ , um processo de ordenamento ocorre na sua estrutura, induzindo um nível de magnetização  $M$ . Face ao elevado momento magnético que apresentam, os materiais ferromagnéticos têm grande importância tecnológica na construção de dispositivos eletrônicos e núcleos de máquinas elétricas. Em particular, ferro, níquel e cobalto são ferromagnéticos à temperatura ambiente, o que os tornam componentes indispensáveis nas ligas ferromagnéticas.

## 2.2 Energia magnética em materiais ferromagnéticos

A energia magnética de um material ferromagnético é dada pela soma das parcelas provenientes de diferentes termos, sendo os mais relevantes:

$$E = E_{\text{troca}} + E_{\text{magnetocristalina}} + E_{\text{magnetostática}} + E_{\text{magnetoelástica}} + E_{\text{desordem}}$$

### Energia de troca

O termo relacionado à energia de troca corresponde ao termo de maior importância na contribuição energética, sendo ele o responsável pelo ordenamento ferromagnético, ou seja, pelo ferromagnetismo. Este termo de energia tem origem nas interações de troca e é uma consequência direta do princípio da exclusão de Pauli.

### Energia magnetocristalina

As interações atômicas nos materiais ferromagnéticos geralmente têm direções preferenciais, ou seja, são anisotrópicas. Estas direções preferenciais podem corresponder aos eixos cristalográficos do cristal. Sendo assim, a energia de um material ferromagnético pode depender da direção da magnetização em relação aos eixos estruturais do material. Esta característica é expressa em termos da energia de anisotropia magnetocristalina.

### Energia magnetostática

Esta energia está relacionada com a anisotropia de forma que surge no material ferromagnético devido à própria magnetização, produzindo pólos em sua superfície. Estes pólos induzem um campo contrário à magnetização, sendo chamado de campo desmagnetizante  $H_d$ . Este campo depende somente da magnetização e da geometria da amostra e sua intensidade é dada por:

$$H_d = N_d M$$

onde  $N_d$  é uma grandeza tensorial que representa o coeficiente de desmagnetização dependente da direção da magnetização, sendo menor na direção onde o material é mais alongado. Como o campo desmagnetizante possui uma determinada energia, a magnetização irá permanecer nesta direção na ausência de campo magnético externo. Essa energia, chamada magnetostática, é dada por:

$$E = 1/2 N_d M^2$$

O termo  $E_{\text{magnetostática}}$  é o principal responsável pela formação dos domínios magnéticos.

### **Energia magnetoelástica**

As mesmas interações entre os momentos atômicos, que dão origem ao ferromagnetismo e à anisotropia magnética, produzem forças entre os átomos que tendem a alongar a rede cristalina de forma anisotrópica. A energia magnetoelástica é a energia associada com a magnetostricção, ou seja, que descreve a interação da magnetização com o alongamento da rede cristalina. Inversamente, quando uma tensão mecânica externa é aplicada, a estrutura magnética pode, em princípio, ser modificada.

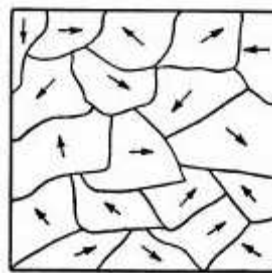
### **Termo de desordem**

Para todas as contribuições anteriores, considerou-se apenas um sistema homogêneo, em que as interações são globalmente definidas e não dependentes da posição. Entretanto, em geral, diferentes fontes de heterogeneidades são encontradas nos materiais ferromagnéticos reais.

Podem-se distinguir várias contribuições para a energia livre magnética devido à desordem. Em materiais cristalinos, é devida à presença de vacâncias, discordâncias e impurezas não magnéticas. Em materiais policristalinos, deve-se adicionar a estes defeitos a presença de contornos de grãos e variações do eixo de anisotropia em diferentes grãos. Em amorfos, a desordem é primariamente devida a tensões internas residuais e ao arranjo aleatório dos átomos.

### 2.3 Domínios magnéticos

A natureza geralmente tende a estados de equilíbrio em que a energia total do sistema é minimizada. Nos materiais ferromagnéticos esta tendência também se faz presente. O resultado desta minimização da energia magnética é o surgimento de uma distribuição da magnetização em pequenas regiões, chamadas de domínios magnéticos, onde a magnetização é igual à magnetização de saturação  $M_s$ . Entretanto, no estado desmagnetizado, a orientação da magnetização dos domínios está distribuída de tal maneira que o material, como um todo, tenha magnetização nula. A distribuição da magnetização é diferente para cada amostra e chama-se estrutura de domínios magnéticos.



**Figura 2.3:** Representação da estrutura de domínios

Os domínios magnéticos são separados por zonas de transição chamadas de paredes de domínio, onde a magnetização afasta-se da orientação da magnetização do domínio e, gradualmente, aproxima-se da orientação da magnetização do domínio adjacente.



## 2.4 Curva de histerese magnética

Quando o material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante  $H$ , ocorre um rearranjo da distribuição dos domínios magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. Existem dois mecanismos relevantes que respondem ao campo magnético externo: o deslocamento das paredes de domínios e a rotação dos momentos. O primeiro, atua aumentando as regiões com direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo algumas paredes de domínios. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então, a rotação dos momentos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo.

Estes processos são dissipativos, ou seja, não reversíveis, resultando na curva de histerese magnética  $M \times H$ . A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese (que no Sistema Internacional possui unidade de  $J/m^3$ ). Alguns parâmetros importantes podem ser obtidos desta curva: campo coercivo ( $H_C$ ), magnetização remanente ( $M_R$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), permeabilidade.

O fenômeno do laço de histerese em materiais ferromagnéticos é atribuído à presença de imperfeições tais como contornos de grão. Os defeitos funcionam como pontos de ancoramento para o movimento das paredes de domínio. Seus tamanhos, densidade e distribuição podem afetar diretamente as propriedades magnéticas do material.

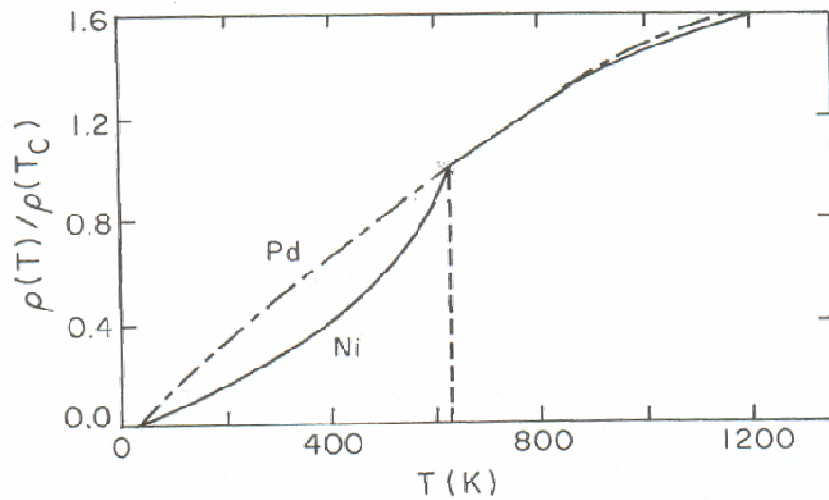
Com os avanços na área de nanofabricação, é possível criar disposições de defeitos bem definidos usando técnicas de litografia. Uma estrutura de defeitos típica é formada por “furos” em um filme magnético compacto, geralmente chamada de estrutura “antidot”.

## 2.5 Transporte eletrônico em materiais magnéticos

*O conteúdo desta seção foi adaptado do livro “Modern Magnetic Materials-Principles and Applications” de Robert O’Handley (John Wiley, 2000), [28], que traz uma excelente compilação dos efeitos galvanomagnéticos observados em materiais ferromagnéticos.*

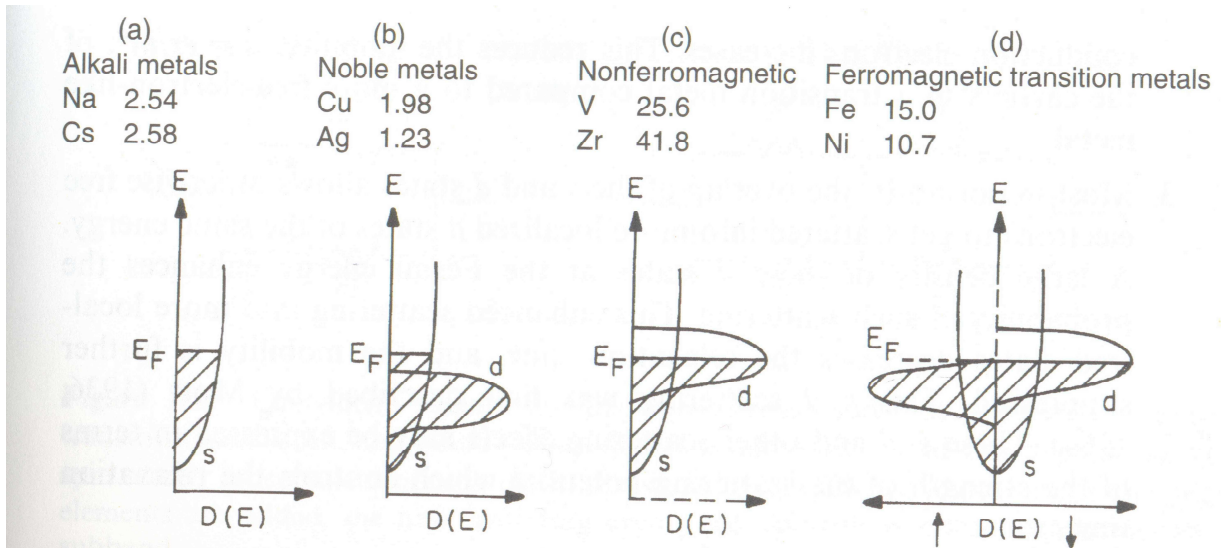
As propriedades de transporte eletrônico refletem o caráter dos estados de valência do material. Em metais, os elétrons que participam da condução ocupam geralmente níveis *s* ou *p*; os níveis *f*, em geral, não participam da condução, pois são estados eletrônicos altamente localizados. Os estados *d*, por outro lado, assumem uma posição intermediária, podendo participar da condução em algum grau. Nos metais de transição são os estados *d* que conferem o caráter magnético às propriedades de transporte.

A Figura 2.4 mostra a resistividade do Ni e do Pd (normalizadas pelo seu valor à temperatura de transição ferromagnética  $T_C$  do Ni, 631 K) em função da temperatura. A estrutura eletrônica do Pd é semelhante à do Ni, embora Pd seja paramagnético em todo o intervalo de temperatura. Nota-se que a resistividade do Ni no seu estado ferromagnético (abaixo de  $T_C$ ) é menor que a do Pd. Essa diferença entre a resistividade do Ni e Pd sugere que quando os spins estão num estado desordenado (como é o caso do Ni, acima de  $T_C$  e do Pd em qualquer temperatura), os elétrons sofrem um espalhamento maior do que quando estes se movem num meio de magnetização homogênea. Ou seja, a alta resistividade de um metal no estado paramagnético deve-se a um termo de espalhamento originado da desordem no sistema de spins, além do termo proveniente dos fônons. Portanto, o súbito aumento da resistividade do Ni, quando a temperatura se aproxima de  $T_C$ , deve-se ao aumento do espalhamento provocado pelo desordenamento dos spins.



**Figura 2.4:** Resistividade do Ni e Pd normalizadas pelo valor a  $T_c$  do Ni versus temperatura [28].

A Figura 2.5 compara valores de resistividade elétrica de alguns metais, à temperatura de Debye (em unidades de *microOhm.cm*) para quatro classes distintas: (a) metais alcalinos; (b) metais nobres; (c) metais de transição não ferromagnéticos; (d) metais de transição ferromagnéticos. Nota-se que, nos metais com os menores valores de resistividade (metais alcalinos e metais nobres), os elétrons com energias próximas da energia de Fermi,  $E_F$ , pertencem a bandas típicas de elétrons-livres. Os metais de transição, ferromagnéticos ou não, possuem estados *d* e estados *s* no nível de Fermi. Para os metais magnéticos, em particular, as densidades de estados *d* para spin *up* e spin *down* podem ser diferentes.



**Figura 2.5:** Exemplos de resistividade elétrica à temperatura de Debye e um esquema da densidade de estados para quatro classes de metal [28].

Para compreender essas características, consideraremos o modelo de Drude para elétrons livres, no qual a resistividade  $\rho$  é dada por:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (2.1)$$

onde  $n$  é a densidade de portadores livres,  $e$  é a carga eletrônica,  $\tau$  é o tempo de relaxação (tempo médio entre colisões) e  $m^*$  é a massa efetiva do portador (inversamente proporcional ao raio de curvatura da banda). Embora essa equação seja válida somente para metais com elétrons de caráter  $s$ , ela auxilia na compreensão do que ocorre quando estados  $d$  interceptam o nível de Fermi:

- (a) A superposição de estados  $s$  e  $d$  em  $E_F$  leva à hibridização desses estados, de forma que os elétrons livres se tornam parcialmente localizados ( $n$  diminui) e os elétrons  $d$  se tornam mais delocalizados ( $n$  aumenta). Na prática, a densidade de elétrons livres permanece praticamente inalterada.
- (b) Com a hibridização os estados  $s$ , parabólicos ( $E(k) \sim k^2$ ), adquirem características dos estados  $d$ , com banda de menor raio de curvatura. Assim, a massa efetiva dos elétrons de condução aumenta, reduzindo a mobilidade  $\mu$ :

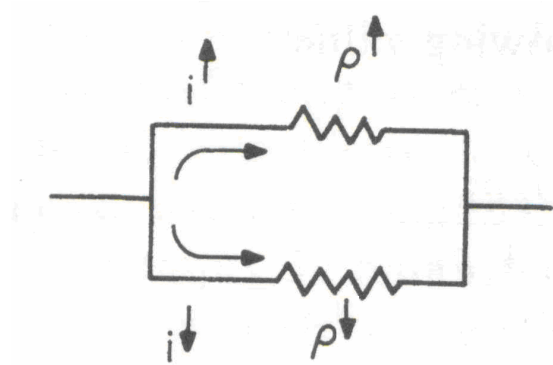
$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.2)$$

dos portadores e aumentando a resistividade do metal.

- (c) A superposição de estados *s* e *d* permite que elétrons livres sejam espalhados em estados *d* mais localizados, de mesma energia. O aumento do espalhamento em estados mais localizados diminui o tempo de relaxação  $\tau$ , suprimindo ainda mais a mobilidade.

### 2.5.1 Modelo de duas correntes para metais de transição

Para temperaturas bem abaixo de  $T_C$  a direção de spin dos portadores de carga se conserva na maioria dos eventos de espalhamento. A razão é que nessas baixas temperaturas, as ondas de spin, que provocam a mistura de estados *up* e *down*, não estão fortemente excitadas. Por isso os portadores de cargas com spins *up* e *down* podem ser representados por meio de dois canais paralelos pelos quais a condução se dá. Esse modelo pode ser representado por um circuito paralelo, onde a resistividade dos dois tipos de portadores, com spin *up* e spin *down* pode ser representado por resistividades  $\rho^\uparrow$  e  $\rho^\downarrow$  (Figura 2.6). Em cada canal a resistividade é a soma das contribuições de espalhamento por fônons, impurezas, hibridização *s-d*, etc. Além disso,  $\rho^\uparrow$  e  $\rho^\downarrow$  não são necessariamente iguais, por causa das diferenças de densidades desses dois estados no nível de Fermi. Se, por exemplo, o espalhamento *s-d* for desprezível em uma dessas sub-bandas, essa sub-banda carregará mais corrente, de forma que a resistência total deve diminuir, tendendo para o valor não magnético.



**Figura 2.6:** Esquema representativo para o modelo de duas correntes [28].

A resistividade do metal, no modelo de duas correntes, para baixas temperaturas, é dada por:

$$\rho_{lowT} = \frac{\rho^{\uparrow} \rho^{\downarrow}}{\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}} \quad (\text{baixa } T) \quad (2.3)$$

e é sempre menor ou igual à resistividade de qualquer um dos canais.

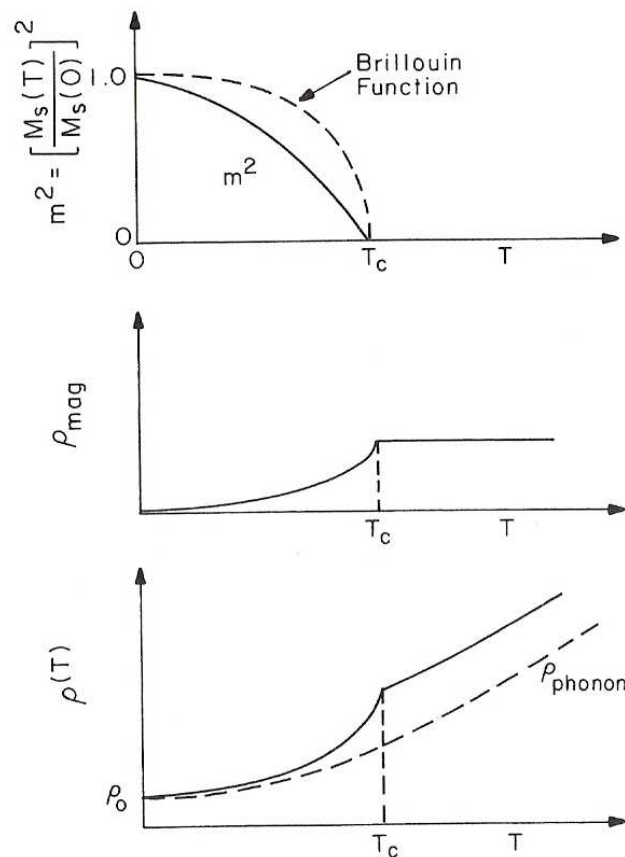
### 2.5.2 Dependência com a temperatura

A Figura 2.4 mostra que a resistividade de um ferromagneto aumenta quando  $T$  se aproxima de  $T_C$  e apresenta valores mais altos quando o material se encontra no estado paramagnético. Dois mecanismos podem causar esse efeito:

1. O aumento do espalhamento dos elétrons de condução pela fração de spins que se encontra desordenada à temperatura  $T$ , uma vez que a magnetização  $M$  dificilmente satura em altas temperaturas. Nesse caso pode-se definir um valor de resistividade para o estado ferromagnético,  $\rho_{ferro}$ , que se relaciona com a resistividade no estado paramagnético,  $\rho_{para}$ , da seguinte forma:

$$\rho_{ferro} = \rho_{para} \left[ 1 - \left( \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^2 \right] = \rho_{para} [1 - m^2]. \quad (2.4)$$

O comportamento do quadrado da magnetização reduzida,  $m^2$ , em função da temperatura é mostrado no topo da Figura 2.7. No centro da figura mostra-se a resistividade provocada pelos spins desordenados,  $\rho_{\text{mag}} = 1 - m^2(T)$ . A resistividade total tem, além disso, as contribuições provocadas pelo espalhamento por impurezas, fônons, e outros mecanismos.



**Figura 2.7:** **Topo** – Quadrado da magnetização reduzida ( $m^2$ ) em função da temperatura. **Centro** – Termo de espalhamento provocado pela desordem dos spins ( $\rho_{\text{mag}}$ ) em função da temperatura. **Abaixo** – Resistividade elétrica em função da temperatura com as contribuições dos fônons, residual e magnética [28].

2. Criação ou aniquilamento de mágnons, em temperaturas elevadas, que alteram a direção do spin. À medida que a temperatura aumenta e se aproxima de  $T_c$ , ocorre um aumento da concentração de ondas de spins, que provocam a mistura dos canais de spin *up* e *down*. Um elétron de spin *up* pode ser espalhado em um estado de spin *down*, pela aniquilação de um

mágnon, e vice-versa. A mistura dos dois canais tende a igualar as resistividades. Isso necessariamente aumenta a resistividade total, pois o espalhamento no canal de baixa resistividade aumenta. Quando ocorre a mistura de spins, pode-se mostrar que a expressão (2.3) se torna:

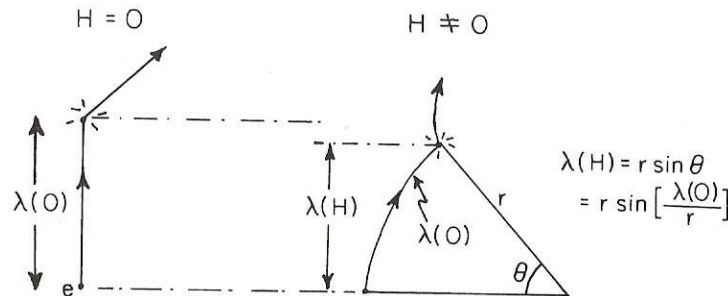
$$\rho_{highT} = \frac{\rho^{\uparrow}\rho^{\downarrow} + \rho^{\uparrow\downarrow}(\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow})}{\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow} + 4\rho^{\uparrow\downarrow}}, \text{ (alta } T) \quad (2.5)$$

onde  $\rho^{\uparrow\downarrow}$  é a resistividade advinda da mistura de spins. A resistividade  $\rho_{highT}$  é sempre maior que  $\rho_{lowT}$ , quando  $\rho^{\uparrow} \neq \rho^{\downarrow}$ . Em baixas temperaturas a expressão (2.5) reverte para a expressão (2.3). Em altas temperaturas, quando a mistura de canais prevalece, a expressão (2.5) se simplifica para:

$$\rho_{highT} = \frac{\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}}{4\rho^{\uparrow\downarrow}}.$$

### 2.5.3 Magnetorresistência

Os efeitos de um campo magnético nas propriedades de transporte eletrônico são chamados efeitos galvanomagnéticos. Um dos efeitos mais conhecidos é o efeito Hall, onde um campo elétrico transversal se origina nas extremidades de uma amostra quando esta é submetida a um campo magnético que tenha uma componente perpendicular à densidade de corrente. Este efeito está bem descrito em livros de Física Básica.



**Figura 2.8:** Descrição clássica do mecanismo da magnetorresistência. O livre caminho médio a campo zero  $\lambda(0)$ , é maior do que na presença de campo  $\lambda(H)$  [28].



A presença de um campo magnético externo causa também uma variação na resistência do material, pois obriga os elétrons a percorrerem uma trajetória maior, uma vez que, devido ao Efeito Hall, os portadores de carga são defletidos da direção da corrente (Figura 2.8). Um portador de carga que seja capturado em uma órbita ciclotrônica ao redor do campo magnético não contribui para a densidade de corrente, até sofrer um novo espalhamento. Após ser espalhado, ele reinicia uma nova órbita ciclotrônica, mas com uma velocidade inicial modificada pelo campo aplicado. Assim, quanto maior for o tempo de relaxação (baixa resistividade), maior é o efeito que o campo exerce sobre a resistência. Esse fato foi descrito de forma analítica por Kohler, que o expressou da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho}\right)^2. \quad (2.6)$$

O fator quadrático reflete a simetria do problema: a deflexão da corrente em qualquer direção que se afaste da corrente aumenta a resistividade do material. A regra de Kohler, Eq. (2.6), é geral e também se aplica a materiais ferromagnéticos, substituindo-se  $H \rightarrow B$ .

## 2.5.4 Magnetorresistência Anisotrópica

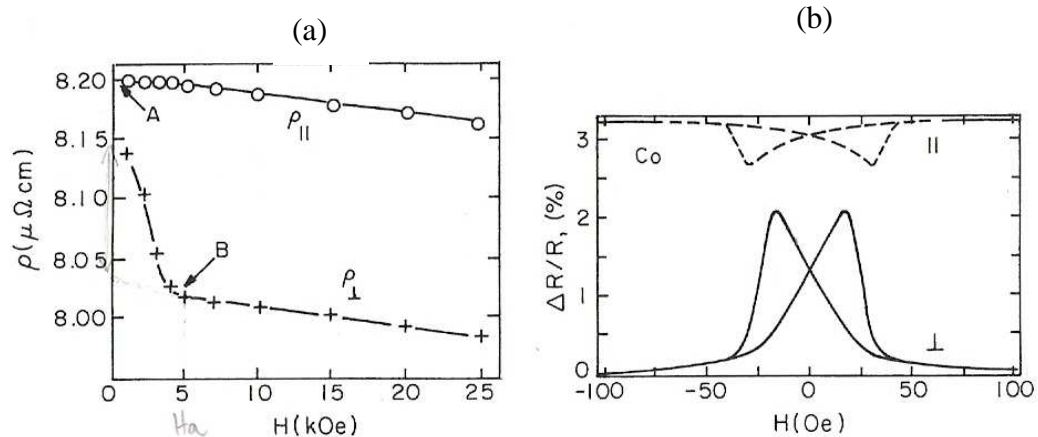
A Magnetorresistência Anisotrópica (*AMR*) foi descoberta em 1857, quando William Thomson observou que a resistividade em metais ferromagnéticos apresentava uma dependência com a variação do campo magnético aplicado externamente. Observou, ainda, que havia uma dependência do efeito com a orientação da magnetização em relação à direção da corrente elétrica no material. Ou seja, o efeito era distinto, se medido com o campo magnético aplicado paralela ou perpendicularmente à direção da corrente elétrica. Hoje se sabe que a *AMR* é consequência do espalhamento anisotrópico dos elétrons de condução provocado pelo acoplamento spin-órbita. Graças a esse efeito quântico, os elétrons de condução sofrem maior espalhamento quando a direção da magnetização local é paralela à corrente elétrica.

A regra de Kohler pode ser generalizada para incluir esse termo estritamente ferromagnético:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto a\left(\frac{H}{\rho}\right)^2 + b\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \quad (2.7)$$

O primeiro termo refere-se à componente de  $MR$  ordinária, enquanto que o segundo é a contribuição anisotrópica.

A Figura 2.9(a) mostra a dependência da resistência de uma liga de Ni-Co, em função do campo magnético aplicado, em duas configurações: (i) campo magnético paralelo à corrente ( $\rho_{||}$ ); (ii) campo magnético transversal à corrente ( $\rho_{\perp}$ ). O rápido decréscimo de  $\rho_{\perp}$  corresponde à parte ferromagnética de  $\Delta\rho/\rho$ . O campo de anisotropia para esta liga é da ordem de 4 kOe. Acima desse campo a magnetização  $M(T)$  está saturada. A queda linear da resistência para campos maiores que o campo de anisotropia deve-se ao alinhamento forçado, pelo alto campo, dos spins que se encontram desordenados à temperatura  $T$ . Nessa temperatura a magnetização forçada domina a  $MR$  ordinária, que é positiva. Em baixas temperaturas, por outro lado, a contribuição da magnetização forçada é muito pequena, de forma que o termo quadrático e positivo da  $MR$  ordinária prevalece.



**Figura 2.9:** (a) Resistividade de  $\text{Ni}_{0.9942}\text{Co}_{0.0058}$  à temperatura ambiente versus campo aplicado. (b) Magnetorresistência de baixo campo para um filme fino de cobalto [28].

A Figura 2.9(b) mostra a *AMR* de um filme fino de cobalto, onde se nota a simetria em torno de  $H$ . A presença de uma histerese (que se correlaciona com a histerese magnética  $M$  vs.  $H$ ) confirma o fato de que a *AMR* mede o estado de magnetização da amostra, sem estar diretamente relacionado ao valor do campo externo aplicado.

O comportamento da resistividade em função do campo externo  $H$  (que provoca a orientação da magnetização), pode ser descrito fenomenologicamente pela expressão:

$$\frac{\Delta\rho(H)}{\rho_{av}} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{av}} \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (2.8a)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre os vetores densidade de corrente  $\mathbf{J}$  e a magnetização  $\mathbf{M}$ .

Ou equivalentemente, pela expressão:

$$\rho(H) = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (2.8b)$$

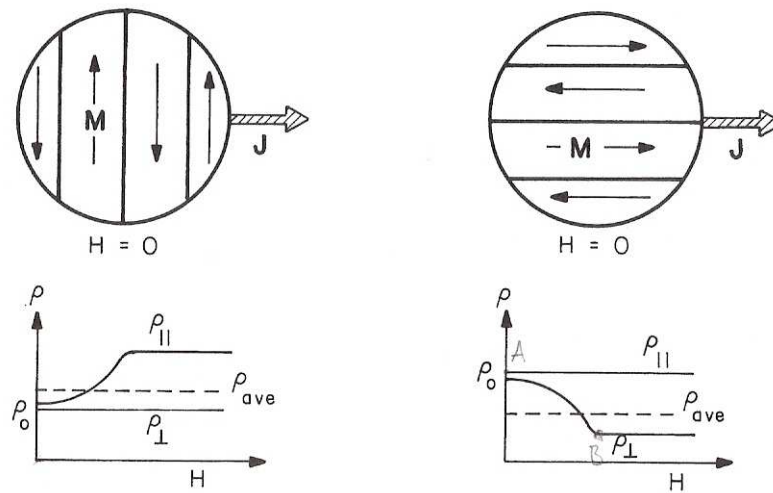
onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo magnético aplicado e a corrente;  $\rho_{\parallel}$  e  $\rho_{\perp}$  são, respectivamente, os valores de resistividade na condição de espalhamento máximo e mínimo.

A expressão (2.8b) pode ser reescrita como:

$$\rho(H) = \frac{1}{3} [\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}] + [\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}](\cos^2 \theta - \frac{1}{3}).$$

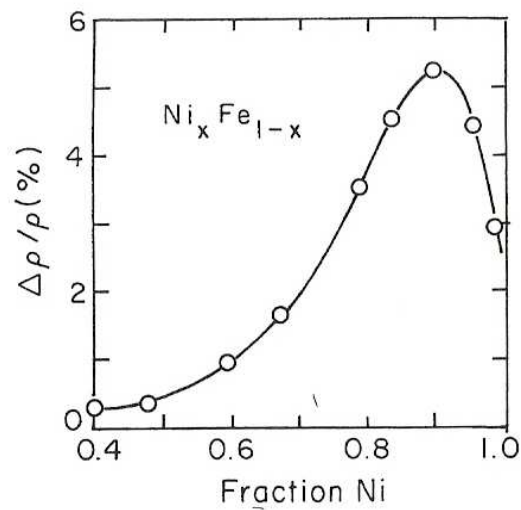
Subtraindo  $\rho_{av} = [\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}]/3$  de ambos os lados e dividindo toda a expressão por  $\rho_{av}$ , obtém-se a expressão (2.8a) usando:  $(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \equiv \Delta\rho$  e  $\Delta\rho(H) = \rho(H) - \rho_{av}$ .

A presença de domínios magnéticos em uma amostra desmagnetizada afeta a medida de magnetorresistência em campo zero. Como a configuração de domínios no estado desmagnetizado não é única, dependendo, inclusive da história magnética da amostra, o valor  $\rho(0)$  não é bem definido. A dependência com os domínios magnéticos está ilustrada na Figura 2.10. Ou seja, a *AMR* mede, de certa forma, a distribuição de domínios magnéticos da amostra.



**Figura 2.10:** Representação da dependência da magnetorresistência com a configuração de domínios [28].

A Figura 2.11 mostra a dependência da *AMR* com a composição, para ligas de Fe-Ni. Nota-se que o efeito é máximo quando a fração de Ni é de 90%.



**Figura 2.11:** Magnetoresistência anisotrópica para ligas de NiFe versus a fração de Ni. [28]

### 2.5.5 Mecanismo da AMR

A AMR não é um efeito clássico. Embora não exista ainda um modelo microscópico exato que descreva a AMR, sabe-se que esse efeito se origina do acoplamento spin-órbita. Assim, embora a generalização da regra de Kohler, Eq. (2.7), seja válida, o sinal de  $b$  é negativo e o mecanismo não é simples.

A interação dos elétrons de condução com o potencial cristalino e com as impurezas pode ser descrito por vários termos: a atração Coulombiana entre o elétron e os núcleos da rede, o acoplamento spin-órbita, a interação de troca, etc:

$$V_{scat} = V_{Coul} + V_{SO} + V_{exch} + \dots$$

A interação Coulombiana,  $-Ze^2/r$ , é a mais forte, enquanto que a interação spin-órbita (SOI) é o mecanismo que governa a AMR. Basicamente, a SOI fornece um mecanismo extra que mistura os estados de spin *up* e *down*, fazendo-o, no entanto, de modo anisotrópico. Descreveremos abaixo as linhas básicas desse fenômeno quântico.

O operador que descreve a interação spin-órbita pode ser representado por:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z = L_z S_z + (L^+ S^- + L^- S^+)/2 \quad (2.9)$$

onde:  $L^\pm = L_x \pm iL_y$ . Qualquer componente de momento orbital, de spin, ou de momento angular total, que tenha componentes perpendiculares à direção de quantização, pode ser representado por tais operadores de levantamento/abaixamento. Esses operadores complexos têm uma importante função: eles levantam ou abaixam o valor  $m_l$  do estado descrito pela função de onda inicial:

$$L^\pm \psi(m_l) \rightarrow \psi(m_l \pm 1) \quad (2.10)$$

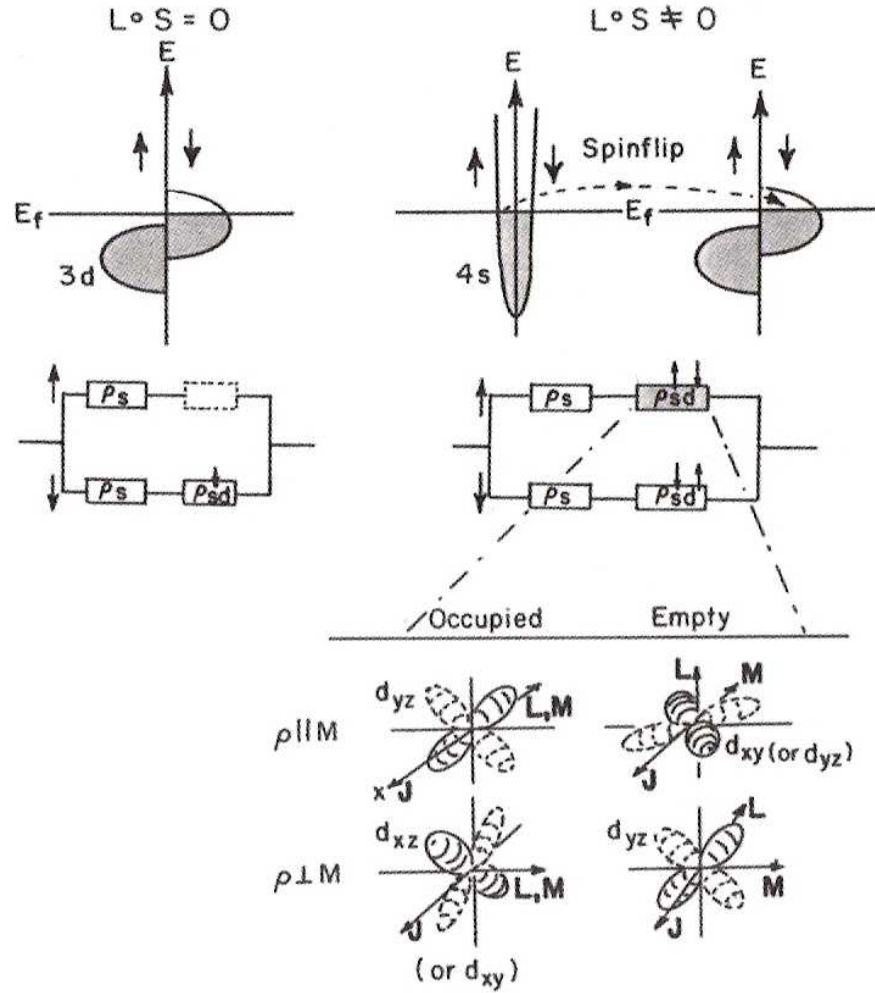
O efeito de operadores da forma  $L^+ S^- + L^- S^+$  é: primeiramente abaixar ou levantar ( $S^-$  ou  $S^+$ ) o número quântico de spin de um estado [por exemplo,  $S^- \chi(+\frac{1}{2}) \Rightarrow \chi(-\frac{1}{2})$ , enquanto que  $S^- \chi(-\frac{1}{2}) \Rightarrow 0$ ]; em seguida, levantar ou abaixar a componente z do momento angular. Portanto, o operador  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  da expressão (2.9)

leva um estado  $3d^{\uparrow}(m_l)$  para o estado  $3d^{\downarrow}(m_l+1)$ ; ou um estado  $3d^{\downarrow}(m_l)$  para um estado  $3d^{\uparrow}(m_l-1)$ . Ou seja, o operador  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  mistura os canais de spin *up* e *down*.

A Figura 2.12 ilustra como o mecanismo *SOI* abre novas rotas para o espalhamento *s-d*, que contribuem para a resistividade anisotrópica. Quando o mecanismo *SOI* está inoperante (à esquerda), não há espalhamento *s-d* no canal de spin *up*. Nesse caso, a resistividade pode ser escrita como:

$$\rho = \frac{\rho_s(\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow})}{2\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow}} \equiv \rho_0 \quad (2.11)$$

Quando o mecanismo *SOI* se torna operante, elétrons  $s^{\uparrow}$  podem espalhar em estados vacantes  $3d^{\downarrow}$ , aumentando a resistividade total. O mecanismo *SOI* também permite transições  $d^{\uparrow} \rightarrow s^{\downarrow}$  que abrem vacâncias em estados  $3d^{\uparrow}$ , que por sua vez, fornecem canais extras para espalhamentos *s-d* por elétrons  $s^{\uparrow}$  (sem spin-flip) ou  $s^{\downarrow}$  (com spin-flip). No entanto, elétrons *s* só podem espalhar em estados vacantes  $3d$  se o momento  $\mathbf{k}$  do elétron de condução estiver no plano da órbita clássica do estado *d* vazio. Isso está mostrado na Figura 2.12 onde, por clareza, somente alguns dos cinco orbitais  $3d$  são mostrados. As vacâncias  $3d$  têm, necessariamente, valores de  $\langle L_z \rangle$  distintos dos estados  $3d$  que estão ocupados. Ou seja, o momento angular  $\mathbf{L}$  de um estado  $3d^{\uparrow}$  vazio não é, em geral, paralelo ao momento  $\mathbf{L}$  do estado  $3d^{\uparrow}$  ocupado, que é quem fornece o momento magnético. A Figura 2.12 mostra que os novos mecanismos de espalhamento *s-d* são mais prováveis quando  $\mathbf{J} \parallel \mathbf{M}$ , quando uma maior fração de estados vazios  $3d$  estão no plano da corrente.



**Figura 2.12: Topo esquerdo** - densidade de estados  $s^\uparrow$ - $d$  para ferromagnetos e o circuito equivalente mostrando a ausência de espalhamento  $s^\uparrow$ - $d$ . **Topo direita** - Quando o SOI existe, o processo de spin-flip  $s \rightarrow d$  aumenta a resistividade do canal de spin majoritários. **Abaixo** - Representação de alguns dos cinco orbitais 3d são mostrados [28].

A dependência angular do espalhamento  $s^\uparrow$ - $d^\downarrow$  é tal que  $\rho_{sd}^\uparrow$  é diferente de zero quando  $\mathbf{J} \parallel \mathbf{M}$ . Definindo-se como  $\theta$  o ângulo entre  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{M}$  e a intensidade relativa do espalhamento  $s^\uparrow$ - $d^\downarrow$  como  $\delta = |V_{SOI} / V_{COUL}|^2$ , tem-se que:

$$\rho_{sd}^\uparrow = \delta \cos^2 \theta.$$

Assim, a resistividade do circuito da Figura 12, à direita, pode ser expressa por:

$$\rho = \frac{(\rho_s + \rho_{sd}^{\uparrow})(\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow})}{2\rho_s + \rho_{sd}^{\uparrow} + \rho_{sd}^{\downarrow}} = \frac{(\rho_s + \delta \cos^2 \theta)(\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow})}{2\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow} + \delta \cos^2 \theta} \quad (2.12)$$

Usando a definição da Eq. (2.11) em (2.12) obtém-se, em primeira aproximação:

$$\rho(M) \approx \rho_0 \left[ 1 + \frac{\rho_{sd}^{\uparrow}}{2\rho_s} \cos^2 \theta \right] \quad (2.13)$$

o que é consistente com as expressões (2.8a) e (2.8b).



## Capítulo 3 – Eletrodeposição

A eletrodeposição é um ramo da eletroquímica que utiliza reações de oxi-redução para o crescimento de depósitos de materiais condutores (metais, polímeros, óxidos, semicondutores), fazendo com que os íons presentes em uma solução eletrolítica sejam reduzidos ou oxidados sobre um eletrodo (substrato ou eletrodo de trabalho), produzindo assim uma camada de material depositado.

Os estudos em eletroquímica são geralmente realizados em um sistema eletroquímico, que é definido como sendo um conjunto formado por eletrodos e soluções eletrolíticas.

### 3.1 Reações de Oxi-Redução

*O conteúdo das seções 3.1 à 3.4, foi adaptado do livro “Fundamentals of electrochemical deposition” de M. Paunovic [29].*

Os processos que envolvem reações químicas através da transferência de cargas entre duas fases são tratados por semi-reações eletroquímicas, de oxidação e de redução, da seguinte maneira:

- semi-reação de oxidação da espécie *Red*:



- semi-reação de redução da espécie *Ox*:



O conjunto destas semi-reações forma a seguinte reação eletroquímica de oxi-redução:



onde  $Ox$  é a espécie química que será reduzida;  $z$  é o número de elétrons necessários à reação;  $e^-$  indica o elétron e  $Red$  é a espécie química já reduzida.

### 3.2 Interface semicondutor/eletrólito

O eletrólito é uma solução geralmente líquida, onde o transporte de cargas se dá pelo movimento de íons. A outra fase da interface é um eletrodo sólido, que pode ser metálico ou semicondutor, onde o transporte de cargas ocorre pelo movimento de elétrons.

Na interface entre o eletrodo e o eletrólito estabelece-se uma diferença de potencial elétrico, característico daquela interface em particular, a qual irá determinar o sentido e a velocidade da reação eletroquímica. Esta diferença de potencial não pode ser medida diretamente, uma vez que medidas de potencial requerem dois terminais metálicos (eletrodos). Assim, a fim de medir a diferença de potencial de uma interface, é preciso conectá-la a uma segunda interface eletrólito/eletrodo, formando assim uma célula eletroquímica.

### 3.3 Potencial de equilíbrio

Em sólidos os elétrons formam bandas nas quais um contínuo de níveis de energia está disponível. Estes níveis são ocupados até um máximo de energia conhecido como o nível de Fermi. Por outro lado, os elétrons da fase iônica são localizados, ocupando níveis discretos de energia.

No instante em que um eletrodo é imerso numa solução iônica, surge uma diferença de energia entre as duas fases causada pela diferença entre o nível de Fermi do eletrodo e o nível ocupado mais alto do íon. Se o nível de Fermi do eletrodo for mais alto, haverá transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito. À medida que a transferência de elétrons se processa, o eletrodo vai se tornando positivamente carregado em relação ao eletrólito, de forma que seu nível de Fermi assume um valor menor. Ao mesmo tempo, o ingresso de elétrons nos orbitais dos íons faz com que a energia desses níveis

aumente. No equilíbrio, o nível de Fermi do metal se iguala ao nível mais alto dos íons em solução.

No entanto, a diferença de cargas que surge entre o eletrodo e o eletrólito, causada pela transferência de cargas, gera uma diferença de potencial entre as duas fases, o chamado potencial de equilíbrio ou espontâneo.

### 3.4 Sobrepotencial ( $\eta$ )

A diferença entre o potencial de deposição ( $E(i)$ ) e o potencial de equilíbrio ( $E_0$ ) é chamada sobrepotencial.

$$\eta = E(i) - E_0 \quad (3.4)$$

O sobrepotencial é necessário para vencer as barreiras energéticas das reações que ocorrem no eletrodo, as quais podem ser representadas como uma seqüência de reações parciais. Existem quatro possíveis reações parciais e, portanto, quatro formas de controle da reação: transferência de carga, difusão, reação química e cristalização,

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_c \quad (3.5)$$

onde  $\eta_{ct}$  é definido como potencial de transferência de carga,  $\eta_d$  potencial de difusão,  $\eta_r$  potencial de reação e  $\eta_c$  é o potencial de cristalização. Cada reação tem uma taxa associada. A reação total é limitada pela taxa de reação mais lenta.

A reação de transferência de carga envolve a transferência de portadores, sejam íons ou elétrons, através da interface. Essa é a única reação parcial diretamente afetada pelo potencial do eletrodo.

A reação total envolve também processos de transporte de massa. As substâncias consumidas ou formadas durante a reação no eletrodo são transportadas do volume da solução para a interface, ou vice-versa. O

transporte de massa se dá por difusão. Se o processo difusivo for o mais lento de todos, sua taxa determinará a taxa total da reação.

A corrente parcial  $i$ , referente a uma das semi-reações, é proporcional à área  $S$  do eletrodo, ao número de elétrons  $z$  envolvidos na reação, à taxa de reação  $k$  e à concentração de reagentes  $[Ox]$ . Assim, no caso da semi-reação de redução, a densidade de corrente  $j$  é dada por:

$$j = \frac{i}{S} = zFk[Ox], \quad (3.6)$$

onde  $F$  é a constante de Faraday.

Em geral, a taxa de reação  $k$  obedece a uma relação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (3.7)$$

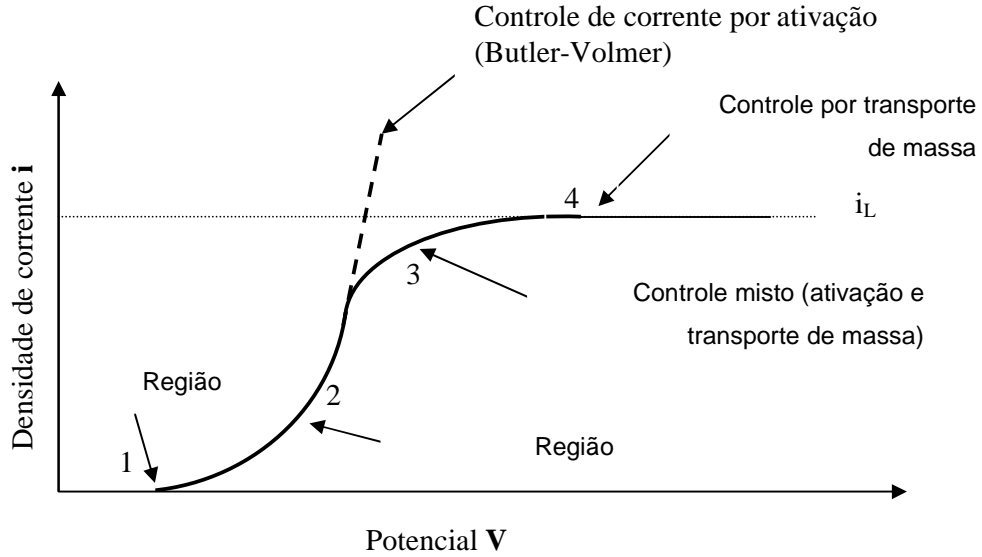
onde  $A$  é uma constante e  $\Delta G$  é a energia de ativação do processo.  $\Delta G$  é uma função difícil de calcular. Supõe-se então que ela seja uma fração  $\alpha$  da diferença de energia na interface. Na presença de um sobrepotencial tem-se então a relação de Butler-Volmer para a semi-reação de redução:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{-\alpha z F \eta}{RT}\right), \quad (3.8)$$

com: 
$$j_0 = \frac{i}{S} \propto zF[Ox] \quad (3.9)$$

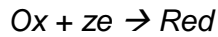
A relação (3.8) é válida supondo-se que a taxa de reação do eletrodo é determinada pelo potencial de transferência de carga  $\eta_{ct}$ , ou seja, quando se supõe que outros processos, e em particular, o transporte de massa é rápido. No entanto, o transporte de massa torna-se, em algum momento, um fator limitante da reação. Assim, após um crescimento exponencial da corrente, em

função do sobrepotencial, esta atinge um valor limite, determinado pelo transporte de massa. Esse comportamento é mostrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representação das regiões da relação geral corrente-potencial de Butler-Volmer [30].

Quando uma corrente constante é aplicada entre os eletrodos, de forma que a reação de redução:



ocorra no eletrodo de trabalho, o reagente  $Ox$  é consumido na interface e sua concentração na interface diminui. A variação de concentração de  $Ox$  no eletrodo ( $x = 0$ ),  $c_{Ox}(x=0, t)$  é dada por:

$$c_{Ox}(0, t) = c^0 - \frac{2j\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D_{Ox}}}, \quad (3.10)$$

onde  $D_{Ox}$  é o coeficiente de difusão da espécie  $Ox$ . Ou seja, a concentração  $c_{Ox}$  no eletrodo ( $x=0$ ) é uma função da densidade de corrente  $j$  e do tempo  $t$ . Assim, com o desenrolar do processo de redução, estabelece-se um gradiente de concentração nas proximidades do eletrodo. Esse gradiente de

concentração  $dc_{Ox}/dx$  varia no tempo, atingindo um valor máximo quando o reagente se esgota completamente no eletrodo,  $c_{Ox}(x=0) = 0$ . Assim, a densidade de corrente de redução é dada por:

$$j = zFD_{Ox} \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} . \quad (3.11)$$

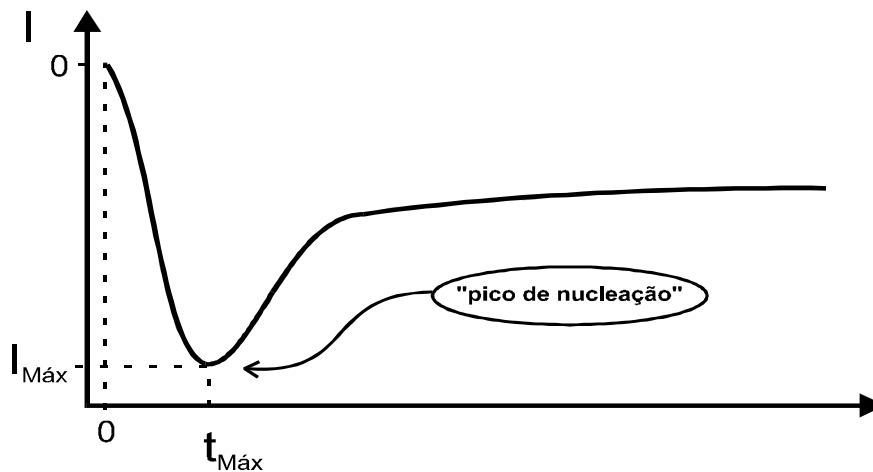
### 3.5 Nucleação e Crescimento

A nucleação acontece em sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado. Nestes casos, é necessário que se criem núcleos para o subsequente crescimento do depósito. Existem basicamente três mecanismos de crescimento possíveis: (a) Frank-van der Merwe, onde o crescimento ocorre bidimensionalmente, camada a camada; (b) Volmer-Weber, onde ocorre a nucleação e crescimento de clusters tridimensionais; (c) Stranski-Krastanov, que envolve a formação de uma monocamada seguida pela nucleação de ilhas tridimensionais. Em sistemas onde o substrato é composto pelo mesmo material a ser depositado, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem haver necessidade do processo de nucleação [30].

Quando um átomo metálico  $M$  fixa-se diretamente ao substrato (composto de um material diferente), uma energia é gasta para a formação deste núcleo de crescimento (*energia de nucleação*), que será maior do que aquela necessária para formação de uma ligação  $M-M$ . O crescimento de diversos núcleos dá origem à formação de grãos.

A nucleação e crescimento de metais em substratos semicondutores ocorre geralmente pelo mecanismo de Volmer-Weber, ou seja, crescimento de ilhas tridimensionais; e prevalece sempre que a energia de ligação entre o átomo e o substrato for maior que a energia de ligação do átomo metálico em sua fase sólida [31].

Em se tratando da eletrodeposição, nos instantes iniciais ocorre a formação e o crescimento dos núcleos, proporcionando um aumento acentuado da área eletroativa do substrato (onde ocorrem as reações de redução) e conseqüente elevação do módulo da corrente. No entanto, a coalescência dos núcleos fará com que a área eletroativa diminua, juntamente com o valor da corrente. Depois de algum tempo, a corrente que flui através da célula eletroquímica tende para um valor estacionário, determinado pela difusão de íons do interior da solução até a superfície do eletrodo de trabalho. Este processo dá origem a um máximo no transiente de corrente, chamado de *pico de nucleação*.



**Figura 3.2:** Transiente de corrente durante deposição potencioestática.

O valor do pico de nucleação apresenta uma dependência direta com o potencial aplicado e a concentração dos íons metálicos na solução. A forma do transiente de corrente fornece informações sobre o processo de nucleação e crescimento do depósito, que por sua vez, afetam suas características morfológicas e estruturais. No caso de metais magnéticos, o processo de nucleação pode afetar o comportamento magnético observado [32, 35].

### 3.6 Eletrodeposição de ligas metálicas

O enorme progresso alcançado hoje em dia a nível tecnológico deve-se, em grande parte, à evolução no domínio dos metais que se faz sentir desde os povos neolíticos. Os metais usados atualmente são quase todos formados por ligas e não elementos puros. Estas ligas são obtidas, de forma mais tradicional, fundindo-se os constituintes nas proporções desejadas, o que resulta em uma mistura líquida e homogênea que se solidifica por resfriamento. O artesão metalúrgico conseguiu fabricar ao longo dos milênios, por puro empirismo, ligas com propriedades muito variadas e impressionantes que marcaram o desenvolvimento da civilização (Idade do Bronze). Hoje em dia a arte do metalúrgico repousa no conhecimento da estrutura atômica da liga.

A deposição de filmes finos, formados a partir de metais puros ou ligas, sobre a superfície de substratos semicondutores, é hoje em dia um procedimento tecnológico comum e muito importante. Há muitas aplicações possíveis para estes filmes, por exemplo, proteção contra corrosão, endurecimento de superfícies, filtros ópticos, dispositivos microeletrônicos, etc. Devido à sua importância, desenvolveu-se um grande número de técnicas para produzi-los, entre as mais conhecidas estão a evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons, epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy – MBE), pulverização catódica (sputtering) e deposição química em fase gasosa (Chemical Vapor Deposition – CVD). Estes métodos buscam atingir um controle preciso sobre as características dos depósitos, mas exigem um alto grau de pureza da fonte de átomos, íons ou moléculas bem como um sistema de vácuo. O alto custo de implementação destas técnicas dificulta a sua utilização em escala industrial.

A eletrodeposição é uma técnica antiga utilizada originalmente para recobrir materiais condutores com metais nobres com a finalidade de evitar a corrosão. Recentemente vem sendo utilizada para a produção de filmes finos. Tem como vantagem seu baixo custo de implementação e manutenção, bem como, a possibilidade de deposição em grandes áreas em atmosfera e temperatura ambientes.



Ligas metálicas também podem ser obtidas por eletrodeposição a partir de um único eletrólito que contenha os sais metálicos dos respectivos metais formadores da liga. No caso de íons com potenciais de redução semelhantes a eletrodeposição resulta, geralmente, em ligas com composição proporcional à concentração relativa dos íons no eletrólito. No caso de íons com potenciais de redução muito diferentes a eletrodeposição simultânea dos dois metais ocorre somente em potenciais mais negativos que o potencial de equilíbrio do íon menos nobre (potencial de redução mais negativo). Neste caso, para se manter taxas comparáveis de deposição dos dois metais é necessário reduzir a concentração relativa do íon mais nobre, que passa a ser depositado no regime difusivo gerando filmes muito rugosos. Este impasse é solucionado com o uso de aditivos orgânicos que causam a complexação das espécies, de forma a aproximar seus potenciais de redução. Um exemplo é o sistema binário Cu-Ni. A adição de citrato de sódio causa a complexação dos íons de Cu, que passam a se depositar em um potencial mais negativo, aproximando-se do potencial de redução do Ni. Assim, torna-se possível a eletrodeposição de ligas de alta qualidade, varrendo todo o intervalo de composição desse sistema binário [33].

Quando os metais eletrodepositados são imiscíveis, ou seja, não formam uma solução sólida, obtém-se um sistema heterogêneo ou granular. Alguns dos sistemas granulares magnéticos passíveis de serem fabricados por eletrodeposição são Co-Cu, Co-Ag, Fe-Cu, Fe-Ag e CoFe-Cu. Esses materiais granulares apresentam o fenômeno da magnetorresistência gigante (GMR) e têm sido por isso bastante estudados.

### **3.7 Influência de aditivos**

A presença de aditivos orgânicos no eletrólito afeta o crescimento do depósito, seja por sua adsorção ao substrato, incorporação no depósito ou alteração do potencial de redução dos íons metálicos.

Existem várias classes de aditivos. Dentre eles destacam-se os complexantes, que alteram o potencial de deposição do íon metálico e os

surfactantes, que melhoram a rugosidade superficial do depósito. Existem ainda os chamados eletrólitos de suporte, que têm por finalidade melhorar a resistividade do banho, promovendo assim uma melhor distribuição de cargas no volume da solução.

Sacarina e citrato de sódio são alguns exemplos de aditivos utilizados na eletrodeposição de metais como Cu, Co e Ni e que tornam os depósitos mais brilhantes, menos rugosos e com granularidade mais fina [34].

As propriedades magnéticas, especialmente no caso de materiais magneticamente duros, também são fortemente alteradas pela presença do aditivo, como demonstra, por exemplo, Osaka [35] em ligas duros de CoNiFe.

## Capítulo 4 – Técnicas e Procedimentos Experimentais

### 4.1 Preparação do substrato

A superfície do substrato deve ter boa qualidade, estar perfeitamente limpa, para que a posterior deposição das camadas metálicas tenha boas características e seja reproduzível. A utilização de máscaras e luvas durante todo o processo de preparação do substrato é indispensável.

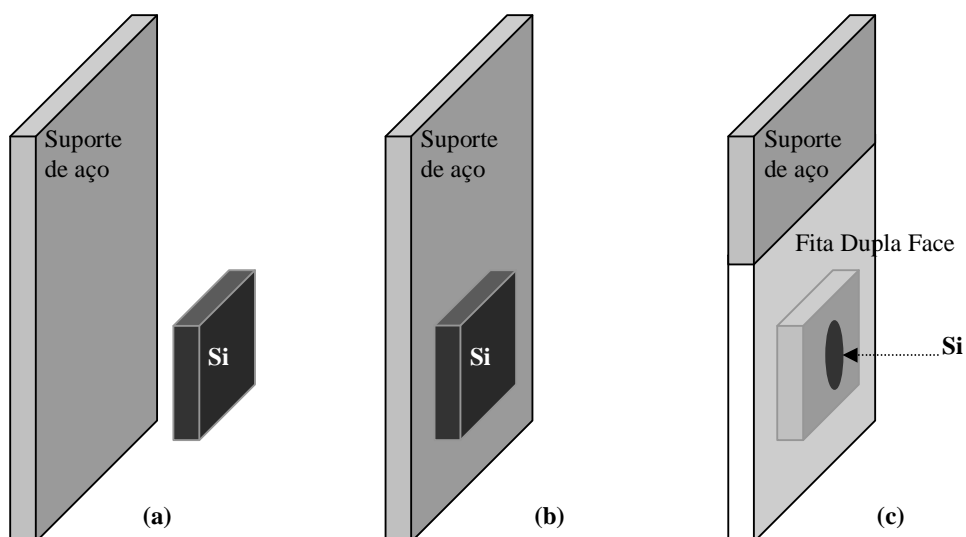
Os substratos provêm de lâminas de silício (100), tipo n, de resistividade  $\rho = 1$  a  $7 \, \Omega \cdot \text{cm}$ , disponíveis comercialmente. Tais lâminas são circulares com diâmetro de 10 cm e espessura de 0,5 mm, com uma das faces polida. Como tais dimensões são incompatíveis com as da célula eletroquímica utilizada nos experimentos, as lâminas são cortadas em pastilhas menores (quadrados com aproximadamente 1,1 cm de lado). As lâminas são riscadas na face polida com uma ponta de diamante. Os riscos devem ser paralelos aos planos cristalinos da lâmina. Após “desenhar” uma grade, a lâmina é quebrada aplicando-se pressão na superfície não polida.

Para a remoção de partículas macroscópicas e de óxido de silício superficial as pastilhas são lavadas com água destilada e deionizada, e imersas durante cerca de 15 segundos numa solução diluída de HF (~ 5 % em volume), respectivamente.

O processo de montagem do eletrodo de trabalho está esquematizado na Figura 4.1. Para se garantir a formação de contato ôhmico na junção metal-semicondutor, nas costas das pastilhas, é aplicada uma liga de gálio-índio ( $\text{Ga}_{70}\text{In}_{30}$ ) na face rugosa do silício. A face da pastilha com GaIn é posicionada em uma haste de aço inox de cerca de 10 cm de comprimento por 2 cm de largura, que também recebeu a aplicação da liga de GaIn em uma pequena região, ligeiramente menor que o tamanho da pastilha.

A haste de aço inox serve como suporte rígido e permite a conexão do eletrodo de trabalho ao circuito elétrico da célula eletroquímica. Com o objetivo de limitar a área eletroativa do catodo e garantir que toda a corrente registrada passe pelo silício, o conjunto “haste - pastilha de silício” é isolado com uma fita

adesiva dupla face. Apenas a extremidade da haste de aço inox que permanece fora da solução e uma área circular (ajustável de acordo com a necessidade) da superfície da pastilha de silício não são revestidas pela fita dupla face, Figura 4.1 (c).



**Figura 4.1:** a) Pastilha de Si, com gálio-índio na face não polida, pronta para ser fixada em um suporte de aço inoxidável; (b) Si fixado no suporte de aço e; (c) o isolamento do aço e a definição da área.

A liga utilizada de GalIn apresenta-se em estado líquido, tornando inadequado o uso de cola condutora para a fixação da pastilha de silício na haste. Felizmente, as forças de tensão superficial nesta liga e a utilização de fita dupla face são suficientes para mantê-las no lugar.

Momentos antes de iniciar um experimento, retira-se a película de proteção da fita dupla-face com auxílio de uma pinça, expondo a outra face adesiva (jamais manuseada) que reveste o eletrodo de trabalho. A extremidade do eletrodo que irá entrar em contato com a solução dentro da célula eletroquímica é mergulhada numa solução de limpeza contendo ácido fluorídrico (HF) 5 % em volume. Após 15 s de imersão, retira-se o eletrodo da solução, estando sua superfície livre de óxidos e hidrogenada. Imediatamente após a limpeza, o eletrodo de trabalho deve ser introduzido na célula

eletroquímica e conectado ao circuito da mesma para dar início à eletrodeposição.

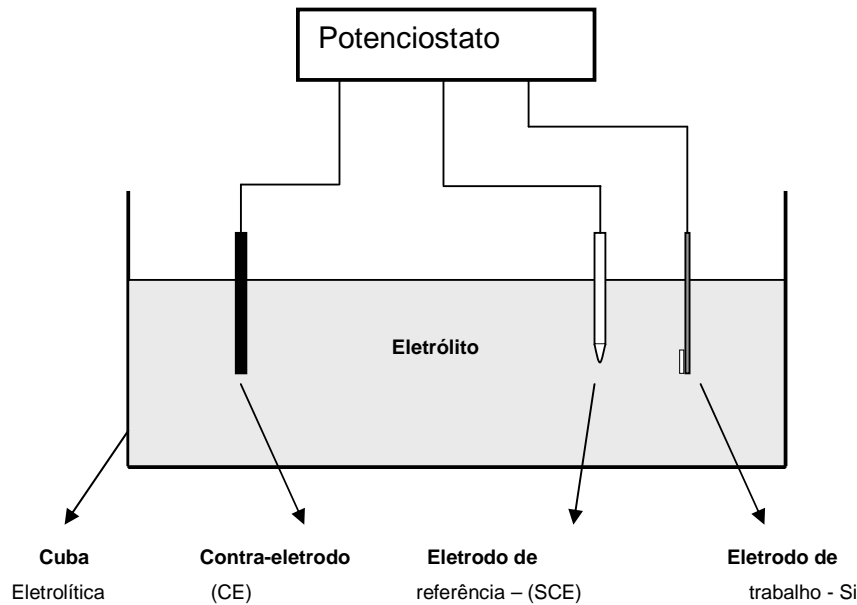
Na preparação das redes porosas, a máscara reveste a pastilha de silício e a metodologia de preparação do eletrodo é basicamente a mesma. O único cuidado adicional é não permitir que a máscara entre em contato com HF no primeiro banho de limpeza. Somente a face rugosa é limpa com um cotonete embebido na solução de HF. Todo o restante do processo de montagem é idêntico ao descrito acima.

## **4.2 Eletrodeposição**

O sistema eletroquímico mais utilizado é constituído de uma cuba contendo uma solução eletrolítica, um conjunto de eletrodos e um potenciostato. Nestes sistemas as reações de oxi-redução ocorrem nas interfaces sólido/líquido, devido à transferência de carga elétrica provocada pela aplicação de um potencial externo. Na Figura 4.2 é mostrado um esquema representativo de uma célula eletroquímica.

Normalmente são utilizados três eletrodos, um eletrodo de trabalho (WE), onde ocorre a reação de interesse; um eletrodo de referência (RE) que é utilizado para medir a diferença de potencial entre o eletrólito e o eletrodo de trabalho. E um terceiro eletrodo conhecido como contra-eletrodo (CE), utilizado para fechar o circuito de corrente.

No processo de eletrodeposição de filmes metálicos, o eletrólito é formado por sais metálicos (sulfatos ou cloretos, em geral) dos elementos a serem metalizados, dissociados em uma solução aquosa. Os íons livres da solução recebem elétrons no catodo (WE) e sofrem uma reação de redução vindo a se depositar na superfície do mesmo. Para completar o processo outro íon negativo é coletado pelo eletrodo positivo, o ânodo (CE).



**Figura 4.2:** Representação de uma célula eletroquímica.

Existem três métodos distintos para a eletrodeposição:

- 1) Método potenciostático – é o método convencional, onde a eletrodeposição ocorre pela aplicação de um potencial constante.
- 2) Método galvanostático – a eletrodeposição é feita mantendo-se a densidade de corrente constante.
- 3) Método pulsado – consiste na aplicação seqüencial de pulsos de potencial.

A eletrodeposição tem algumas vantagens frente à outras técnicas de crescimento, tais como:

- Técnica versátil e de fácil implementação;
- Permite o crescimento de metais, ligas, multicamadas, óxidos, polímeros condutores;
- Permite o controle da espessura do depósito;

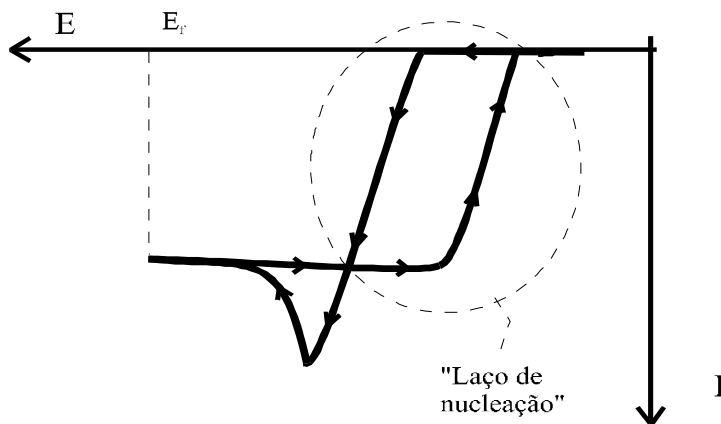
- Registra informações, em tempo real, sobre o processo de crescimento do depósito (transiente de corrente/potencial);

#### 4.2.1 Voltametria

Quando o eletrodo de trabalho é submetido a uma variação linear do potencial, o resultado é uma curva de corrente em função do potencial denominada voltamograma. Analisando esta curva pode-se determinar a partir de que potenciais ocorrem as reações de oxidação ou redução na superfície do eletrodo de trabalho, para o eletrólito que está sendo estudado.

Para se obter um voltamograma, a varredura de potencial inicia-se num valor  $E_1$ , que é menos negativo que  $E_0$  ( $E_1 > E_0$ ), onde  $E_0$  é o potencial de redução de Ox. Portanto, em  $E_1$  nenhuma corrente é detectada no sistema devido à reação. Quando o potencial atinge  $E_0$ , surge uma corrente catódica (negativa) que indica que o elemento Ox está sendo reduzido. O módulo da corrente aumenta juntamente com o módulo do potencial, uma vez que a taxa de reação aumenta exponencialmente com o sobrepotencial (Eq. 3.8), consumindo os íons próximos à superfície do eletrodo. O crescente consumo de Ox causa, contudo, a diminuição de sua concentração nas proximidades do eletrodo, fazendo com que a corrente que flui através da célula também diminua em módulo até que seja atingido um estado estacionário, determinado pelo transporte de novos íons da espécie Ox do interior da solução. Isto dá origem a um pico de corrente, cuja intensidade é proporcional à taxa de varredura de potencial utilizada na obtenção do voltamograma.

Varrendo-se o potencial de forma cíclica, obtém-se a chamada voltametria cíclica, que fornece informações sobre a reversibilidade das reações de oxi-redução. Neste caso, os depósitos que se formam na etapa redutiva do ciclo voltam a se dissolver, num processo de oxidação, à medida que o potencial vai se tornando mais positivo.



**Figura 4.3:** Primeira varredura para um sistema eletroquímico onde ocorre formação de depósito heterogêneo (em destaque o “laço de nucleação”).

Quando o eletrodo de trabalho é de material diferente de *Red*, o início do processo de deposição exige um gasto de energia extra para a formação dos núcleos de crescimento (energia de nucleação). Esta energia se manifesta na primeira varredura, na forma de um laço de nucleação (Figura 4.3) onde, na varredura de ida (direção catódica) a corrente elétrica dispara para valor de potencial mais negativo do que na varredura de volta – direção anódica - quando a superfície do eletrodo de trabalho está completamente revestida pela espécie *Red*.

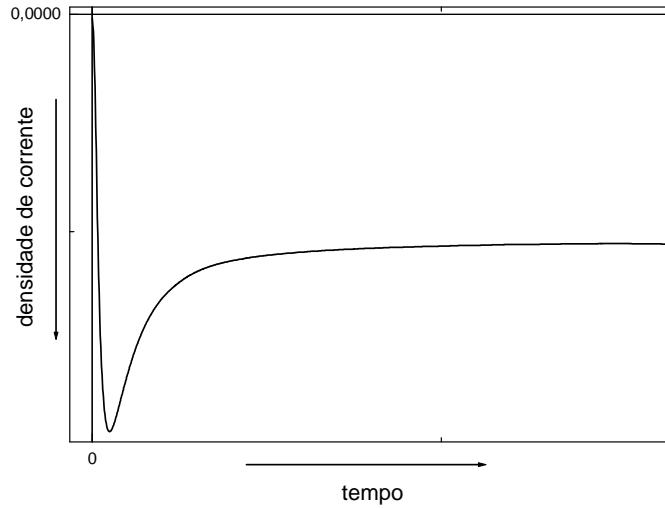
#### 4.2.2 Transiente de corrente/potencial

Durante a eletrodeposição potencioestática/galvanostática é realizado o monitoramento da corrente/potencial durante a evolução do depósito no tempo. O gráfico de  $I \times t$  ou  $V \times t$  é conhecido como transiente de corrente ou de potencial, respectivamente (Figura. 4.4).

O máximo de corrente observado no transiente de corrente é consequência de dois processos. De um lado, a nucleação e crescimento do depósito provoca o aumento da corrente, a partir do zero, devido ao aumento da área eletroativa. Após a coalescência dos núcleos de crescimento, a área eletroativa atinge um valor constante, assim como a corrente. Mas, concomitantemente ocorre o consumo de íons nas proximidades do eletrodo,



causando uma diminuição na corrente até um valor de equilíbrio, quando as taxas de reação e de difusão iônica se igualam.



**Figura 4.4:** Transiente de CORRENTE, no caso de deposição potencioestática, ou transiente de POTENCIAL, no caso de deposição galvanostática.

Em eletrodeposições galvanostáticas, o pico de potencial é ocasionado pela condição imposta ao sistema de manter a densidade de corrente constante. Uma vez que no instante inicial a corrente é nula, o sistema aplica um valor alto de voltagem, para atingir o valor de corrente determinado pelo operador.

Através da integração do transiente de corrente em relação ao tempo obtém-se a carga total ( $Q$ ) gerada durante o processo de deposição. Com o valor da carga total podemos então calcular a chamada espessura nominal do filme ( $t_n$ ) através da equação (4.1).

$$t_n = \frac{Q}{nedA} \quad (4.1)$$

onde:  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo de redução,  $d$  a densidade do material depositado e  $A$  é a área do depósito.

No caso do transiente de potencial a determinação da carga eletrodepositada é obtida simplesmente da multiplicação da corrente utilizada pelo tempo de duração do processo (obtido através do transiente) e então utiliza-se a equação (4.1)

Uma preocupação sempre presente na eletrodeposição de qualquer material é a ocorrência concomitante da hidrólise da água, gerando  $H_2$ . Parte da corrente elétrica registrada na célula eletroquímica é referente à redução de íons  $H^+$ . Como efeito tem-se a diminuição da eficiência no processo de eletrodeposição resultando em depósitos com espessura efetiva menor do que o previsto pela expressão (4.1).

A espessura real do filme ( $t_r$ ) deve ser determinada por outra técnica experimental, por exemplo, espectrometria de retroespalhamento Rutherford. Sabendo então os valores real  $t_r$  e nominal  $t_n$  da espessura, podemos determinar a eficiência do processo de deposição através da equação (4.2):

$$Efic = \frac{t_r}{t_n} * 100\%. \quad (4.2)$$

#### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscope – SEM), a área ou microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons primários. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de partículas são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons Auger, fótons, etc. Essas partículas, quando captadas irão fornecer informações características sobre a amostra em análise.

Os sinais de maior interesse são os elétrons secundários. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo

modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra.

#### **4.4 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

A microanálise através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, permite determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2 % de elementos presentes na amostra.

Os detectores de raios-X são em geral instalados na câmara do MEV, o que permite a realização de análise química da amostra em observação.

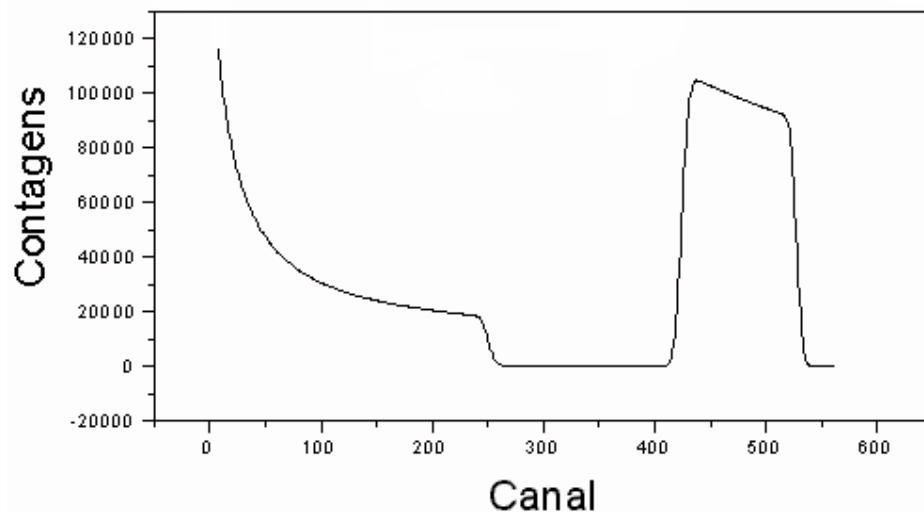
#### **4.5 Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS - Rutherford Backscattering Spectroscopy)**

A Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford é uma técnica de análise que permite a avaliação da espessura e das proporções entre as concentrações de constituintes de camadas superficiais de amostras.

Em uma experiência típica de RBS incide-se um feixe de partículas alfa, monoenergético, na superfície da amostra que se deseja analisar e detecta-se a energia e o número de partículas alfa retro-espalhadas. A perda de energia destas partículas dependerá da profundidade de penetração na amostra até que ocorra a colisão e o retro-espalhamento, e da massa dos átomos com os quais colidiram.

No arranjo experimental usado, são detectadas as partículas que espalham em um ângulo de  $165^\circ$ . O detector produz um sinal de tensão proporcional à energia da partícula detectada. O sinal gerado pelo detector segue para amplificadores e depois para o analisador multicanal, onde, no final da medida tem-se registrado certo número de partículas detectadas. O gráfico

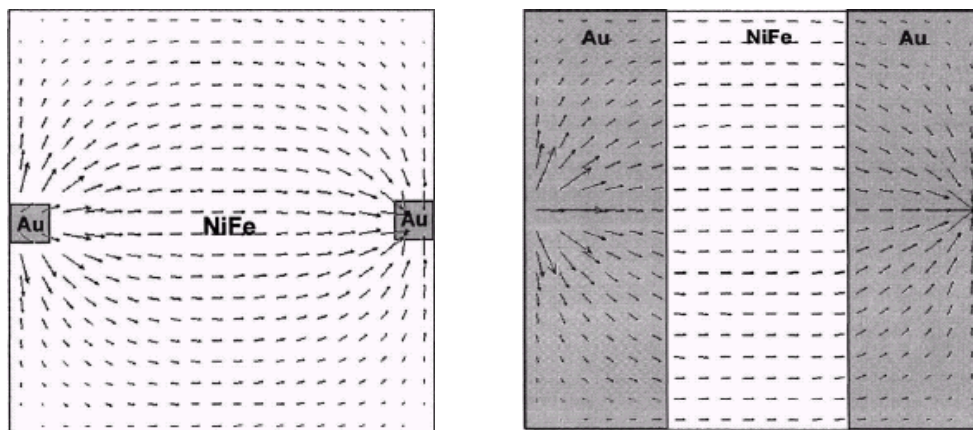
do número de partículas com energia  $E$  em função da energia, constitui o espectro RBS. (Figura. 4.5)



**Figura 4.5:** Espectro típico de RBS

#### 4.6 Magnetorresistência Anisotrópica (AMR)

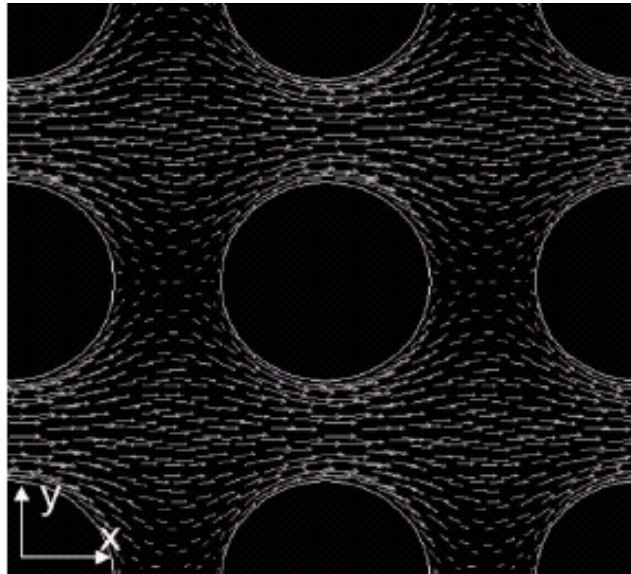
Na presença de um campo magnético externo ocorre uma mudança anisotrópica na resistência de um material ferromagnético, porque os portadores de carga são defletidos de sua direção original. A este fenômeno dá-se o nome de magnetorresistência anisotrópica. Para se medir AMR é necessário ter um fluxo de corrente espacialmente uniforme, a fim de garantir que as configurações de campo, paralelo e transversal à direção da corrente, sejam bem definidas. A Figura 4.6 ilustra como a forma do contato elétrico influencia a distribuição das linhas de corrente na amostra. A configuração da direita é mais adequada à medida de AMR.



**Figura 4.6:** Fluxo de corrente para duas geometrias de contatos elétricos em filmes contínuos [16].

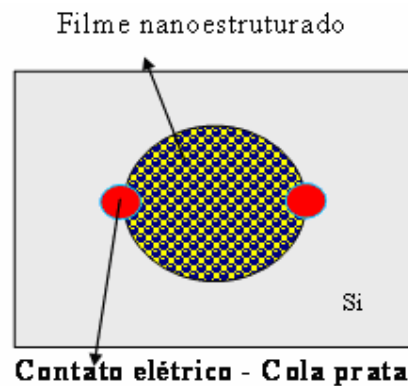
Norton [36] sugeriu, em 1983, um método de quatro pontas modificado, que permite que o  $\Delta R/R$  medido forneça um valor bastante próximo do valor intrínseco  $\Delta\rho/\rho$  do material. O método consiste em um sistema de quatro pontas em um arranjo retangular onde, por duas pontas se estabelece a passagem da corrente e nas restantes procede-se à coleta dos dados de voltagem.

Em nanoestruturas tipo antidot os cuidados tomados com a forma do contato elétrico são inócuos, uma vez que o confinamento das rotas eletrônicas torna a distribuição de corrente inevitavelmente inhomogênea [17] (Fig. 4.7). Na interpretação dos resultados obtidos, deve se considerar, portanto, que a curva de resistência terá as componentes paralela e transversal misturadas.



**Figura 4.7:** Simulação da distribuição do fluxo de corrente em estrutura *antidot* circular [17].

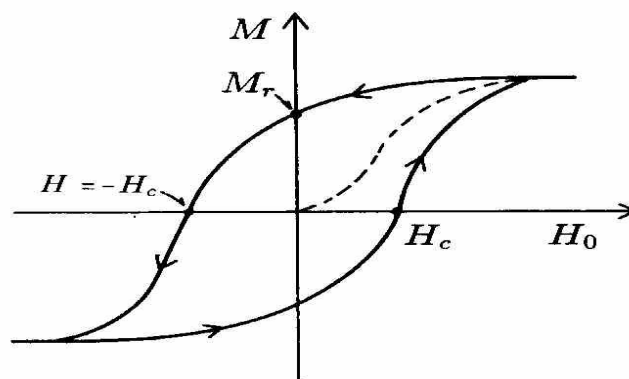
As nanoestruturas produzidas neste trabalho são semelhantes àquela mostrada na Figura 4.7. Na Figura 4.8 é mostrada uma representação esquemática de como foi feito o contato elétrico para a aplicação da corrente e a medida da voltagem.



**Figura 4.8:** Representação esquemática da geometria de contato utilizado para medidas de AMR.

#### 4.7 Magnetometria de Gradiente de Força (AGFM)

Nesta técnica utiliza-se um equipamento chamado Magnetômetro de Gradiente Força Alternada (AGFM). Este equipamento faz uso de um sistema oscilante para captar mudanças do momento magnético da amostra em função do campo magnético externo aplicado, gerando o laço de histerese e fornecendo informações como: campo coercivo ( $H_c$ ), campo de saturação ( $H_s$ ) e a razão entre a magnetização remanente e magnetização de saturação ( $M_r / M_s$ ).



**Figura 4.9:** Curva de Histerese Típica

Para realizar a medida, posiciona-se a amostra na extremidade de uma haste de vidro, de forma que ela fique localizada entre duas bobinas que geram um campo alternado com amplitude e frequência conhecidas; ambas (amostra e bobina) ficam posicionadas entre os pólos de um eletroímã. A outra extremidade da haste está presa a um cristal piezoelétrico (material que gera uma diferença de potencial proporcional à tensão mecânica a que é submetido).

Quando as bobinas geram um campo AC, a amostra que está fixada na haste irá sofrer uma força, devido a um gradiente de campo magnético AC ( $\nabla H$ ), e começará a vibrar na frequência do campo das bobinas. A força ( $F_m$ ),

sentida pela amostra, é proporcional ao momento magnético da mesma ( $M$ ) e também ao gradiente de campo. Ou seja:

$$F_m = \vec{M} \cdot \nabla \vec{H} \quad (4.3)$$

Se o valor do gradiente de campo for mantido constante, a força responsável pela oscilação da amostra será função apenas do momento magnético da amostra.

O conjunto (cristal piezoelétrico, haste e amostra) funciona como um sistema oscilante. Logo, podemos encontrar a condição de ressonância, ou seja, a frequência que resultará em uma oscilação com maior amplitude e com melhor periodicidade. Fazendo medidas na frequência de ressonância obtém-se maior sensibilidade na medida.

#### **4.8 Magnetometria por Efeito Kerr Transversal (t-MOKE)**

Nesta técnica explora-se o fato de que a luz polarizada, quando refletida na superfície de um ferromagneto, sofre uma rotação do plano de polarização, que é proporcional à magnetização do volume de material magnético que interagiu com a luz [41, 42]. Como a profundidade de penetração da luz é da ordem de 10 nm, mede-se somente a magnetização da superfície da amostra.

Na configuração utilizada mediu-se o Efeito Kerr transversal (t-MOKE, *transversal Magneto-Optic Kerr Effect*): o plano de incidência da luz na amostra é perpendicular às linhas do campo magnético aplicado. Neste caso, o efeito observado é devido à componente de magnetização paralela à superfície da amostra e perpendicular ao plano de incidência, ou seja, mede-se a componente de magnetização paralela ao campo aplicado. Neste caso, em particular, a luz não sofre rotação do plano de polarização, mas somente uma variação de intensidade. Essa variação de intensidade é muito pequena, da ordem de  $10^{-4}$  da intensidade da luz incidente. Na configuração transversal a montagem experimental envolve um laser, um polarizador, um fotodiodo e um lock-in.



## Capítulo 5 – Eletrodeposição de cobalto sobre silício

### 5.1 Introdução

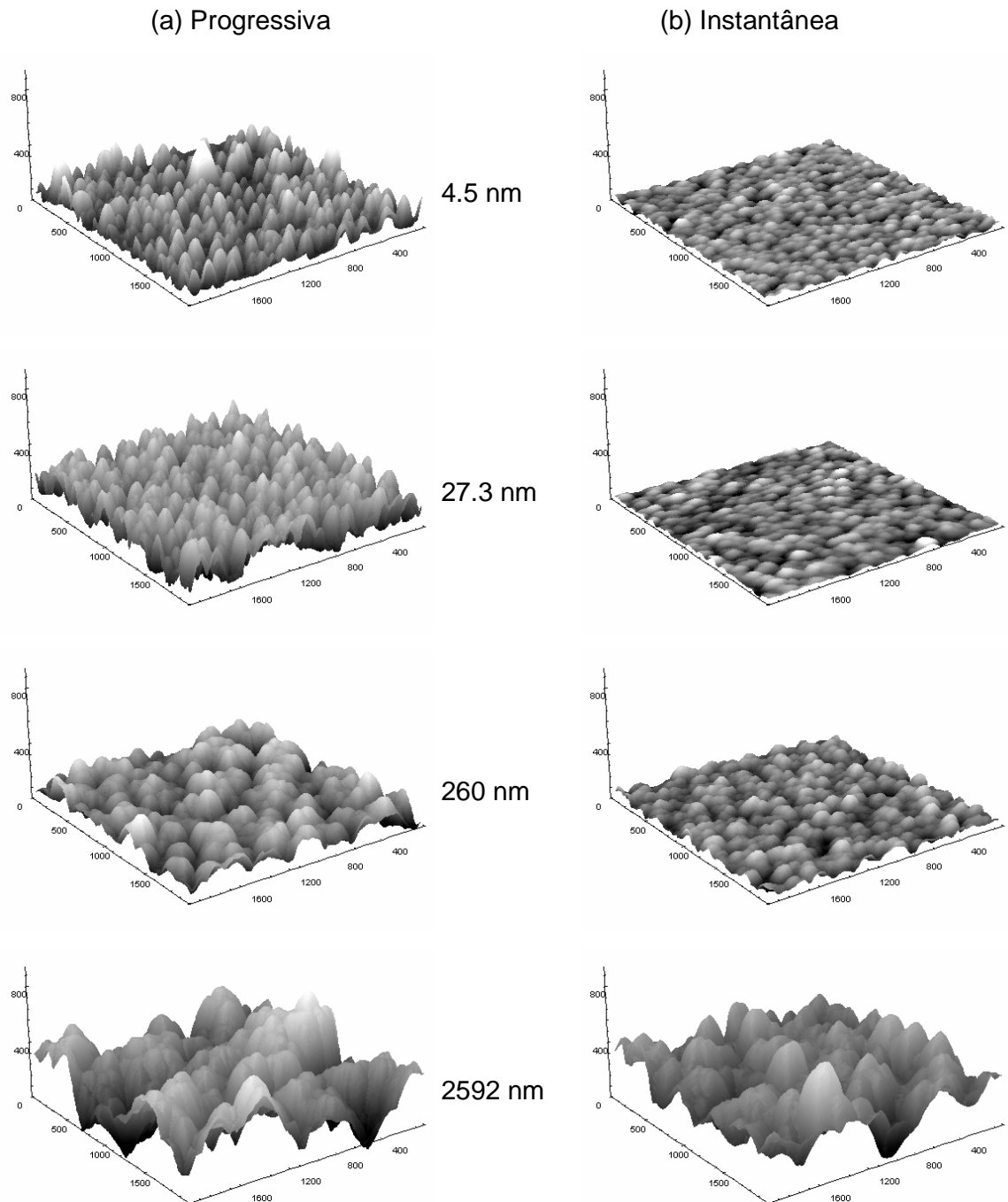
Um dos objetivos deste trabalho é a produção de redes ordenadas de Co em Si, utilizando litografia de nanoesferas. A eletrodeposição de cobalto em silício é um processo já bastante investigado e será descrito mais abaixo. Nossa experiência recente em EDLiN [37] mostrou, no entanto, que eletrólitos usados com sucesso em deposição de filmes e multicamadas de cobalto não dão bons resultados quando usados em máscaras coloidais. A literatura menciona explicitamente a necessidade de se usar surfactantes para melhorar o grau de preenchimento da máscara [38, 65]. Neste capítulo apresentaremos a caracterização de um novo eletrólito, inédito na literatura, visando a deposição de filmes porosos de cobalto de qualidade. Em particular, apresentaremos a caracterização de amostras produzidas em condições equivalentes, mas sem a presença da nanoestruturação. Estas amostras de agora em diante serão denominadas “compactas”.

### 5.2 Revisão: Eletrodeposição de cobalto sobre semicondutores

Cerisier *et al.* [31] realizaram uma comparação entre filmes de Co eletrodepositados potenciostaticamente utilizando substratos de Cu(111) e de Si(100), usando uma solução de sulfato de cobalto e ácido bórico com  $pH=3,7$ . Imagens de AFM demonstram o crescimento tridimensional do filme de Co sobre o substrato semiconductor. Como consequência os filmes apresentam rugosidade bem maior do que os medidos no filme de cobalto sobre Cu de mesma espessura.

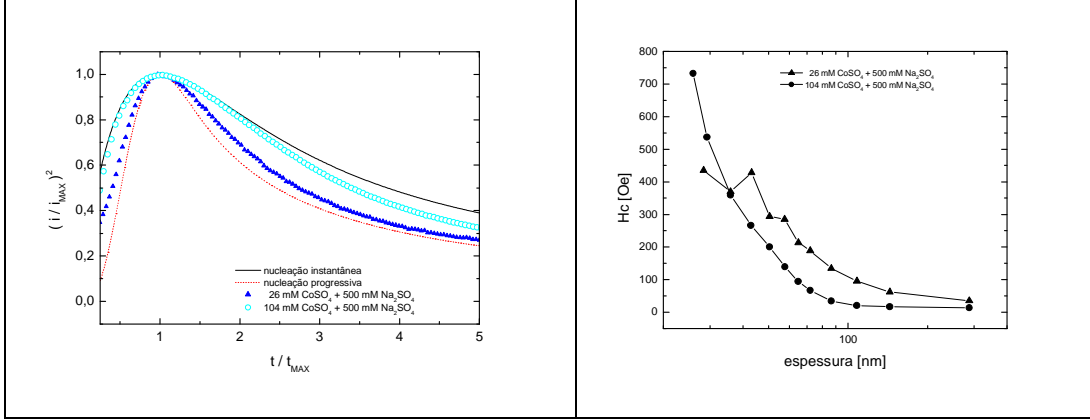
Quando o mecanismo de crescimento é do tipo Volmer-Weber, (envolve a nucleação e crescimento de clusters tridimensionais), pode-se distinguir dois casos limites. No regime de nucleação instantânea (Figura 5.1 b), os grãos nucleiam simultaneamente no primeiro instante do processo de deposição. No regime de nucleação progressiva (Figura 5.1 a) novos núcleos surgem

continuamente no decorrer do processo. Pode ainda acontecer uma mistura dos dois regimes, dependendo do valor do potencial de deposição e das características do eletrólito.



**Figura 5.1:** Imagens de AFM comparando series de amostras com regimes de nucleação distintos [32].

Em geral, o regime de nucleação progressiva dá origem a depósitos mais rugosos, o que, no caso de filmes magnéticos, conduz a propriedades magnéticas distintas. O regime de nucleação pode ser identificado experimentalmente através de uma curva duplamente normalizada do transiente de corrente [39-41], conhecido como modelo de Scharifker e Hills.



**Figura 5.2:** (a) Transientes de corrente duplamente normalizados de filmes de Co depositados a partir de vários eletrólitos. Curva sólida (tracejada) corresponde ao modelo de nucleação instantânea (progressiva) limitado por difusão. (b) Campo coercivo dos mesmos filmes, em função de sua espessura [32].

Resultados obtidos por Munford *et al.* [32] mostram que o processo de nucleação de Co em Si (100) pode variar de progressivo a instantâneo, quando a concentração de íons de Co no eletrólito é aumentada de 26 mM para 104 mM, com *pH* em torno de 4 (Figura 5.2 a). Regimes distintos de nucleação geram diferentes graus de rugosidade no filme, que por sua vez, causam diferenças de até 300 Oe no campo coercivo de filmes de mesma espessura (Figura 5.2 b).

A comparação entre os resultados de Cerisier [31] e os obtidos por Munford [32] explicita de forma bastante acentuada a grande variação em propriedades magnéticas que se obtém pela simples manipulação dos parâmetros de eletrodeposição, demonstrando com isso, o grande campo de experimentação que a eletrodeposição de materiais magnéticos oferece.

Apesar dos bons resultados obtidos com a solução de 104 mM de Co, continuamos a procurar um eletrólito que gerasse filmes finos com rugosidade ainda menor. O objetivo era melhorar a razão  $M_r/M_s$  dos filmes eletrodepositados de Co que, devido à alta rugosidade (inerente ao processo de cristalização 3-D), ficava ainda abaixo de 0,9.

Schervenski [33] investigou o uso do complexante citrato de sódio na eletrodeposição de ligas de NiCu, demonstrando que o uso desse aditivo era essencial para a obtenção de filmes finos de boa qualidade.

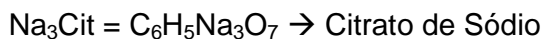
Araújo [30] investigou o processo de nucleação e crescimento de filmes finos de cobre eletrodepositados a partir de eletrólitos contendo o mesmo complexante, observando que os filmes de maior qualidade eram obtidos a partir de um eletrólito contendo sulfatos de Cu e Co, na proporção de 5:1.

Baseados nos trabalhos acima mencionados, passamos a investigar a eletrodeposição de filmes de cobalto a partir de eletrólitos contendo o aditivo citrato de sódio. Os resultados são mostrados abaixo.

### 5.3 Resultados: Eletrodeposição de filmes finos compactos de Co em silício

Foram utilizados nesta parte do trabalho três diferentes eletrólitos à base de cobalto com as composições mostradas na tabela abaixo:

Sol.	CoSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> Cit
1	300mM	-	-
2	300mM	-	300mM
3	300mM	5mM	300mM



As soluções foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ.cm.

Este eletrólito é inédito na literatura e a metodologia seguida foi adotada visando aumentar a compreensão sobre a influência de cada componente do eletrólito nas características do filme eletrodepositado.

### 5.3.1 Voltametria Cíclica

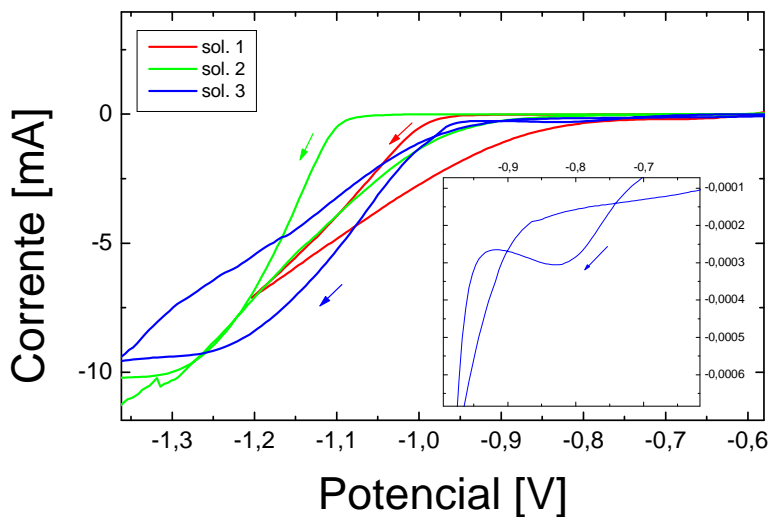
Para determinação do potencial a ser utilizado durante a eletrodeposição, foi realizado um voltamograma cíclico utilizando as soluções correspondentes.

A Figura 5.3 apresenta os voltamogramas cíclicos dos 3 eletrólitos usados. Laços de nucleação são claramente observados para as soluções 1 e 2.

Observa-se que para a Solução 1, que contém apenas  $\text{CoSO}_4$ , a nucleação de Co inicia-se em torno de  $-0,95 \text{ V/SCE}$ . A adição de citrato de sódio (Solução 2) desloca o início do processo para  $-1,05 \text{ V/SCE}$ , indicando que os íons de Co se complexaram com os íons de citrato.

Com a adição de  $\text{CuSO}_4$  no eletrólito (Solução 3) a corrente de redução de Co volta a disparar em torno de  $-0,95 \text{ V/SCE}$ . Além disso, surge um pico de redução de Cu em torno de  $-0,8 \text{ V/SCE}$  que corresponde à redução de Cu complexado [30, 33]. O pico de redução do Cu puro em silício ocorre em torno de  $-0,5 \text{ V/SCE}$ . A partir destes dados pode-se concluir que o cobre adicionado complexa-se com os íons de citrato em detrimento de parte dos íons de Co que voltam a ficar livres.

Através da análise destes voltamogramas, foi definido o potencial com o qual os depósitos seriam feitos. Todas as amostras estudadas neste trabalho, foram feitas com um potencial de  $V = -1.1$  V/SCE.



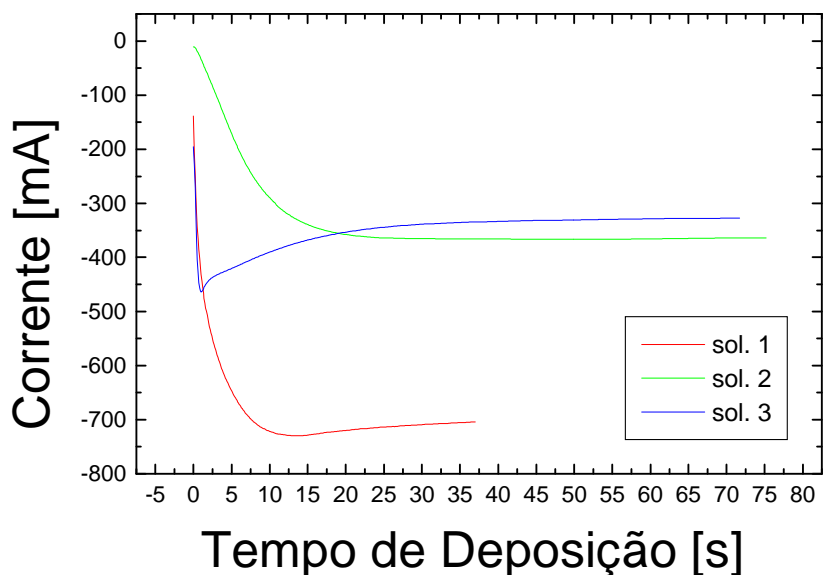
**Figura 5.3:** Voltamogramas para os eletrólitos investigados

### 5.3.2 Eletrodeposição

Na eletrodeposição potencioestática o potencial é mantido fixo e mede-se a variação da corrente no tempo. A Figura 5.4 apresenta transientes típicos obtidos a  $-1.1$  V/SCE, para os 3 eletrólitos usados. No início da eletrodeposição há um disparo de corrente devido à formação de núcleos, que crescem aumentando a área eletroativa e ocasionando um aumento do fluxo de corrente. Quando a superfície do eletrodo de trabalho é recoberta pelo depósito, a corrente se estabiliza.

Os transientes obtidos com os eletrólitos 1 e 2 apresentam a mesma forma. O menor valor de corrente obtido com a Solução 2 indica que nesse valor de potencial a taxa de redução do Co complexado é menor que a do Co puro, o que está coerente com os voltamogramas da Figura 5.3.

O transiente obtido com a Solução 3, por outro lado, apresenta um comportamento distinto, que é devido à co-deposição de Co e Cu.



**Figura 5.4:** Transientes de corrente obtidos com voltagem de deposição de  $-1,1$  V/SCE, para os diferentes eletrólitos investigados.

### 5.3.3 Caracterização Estrutural

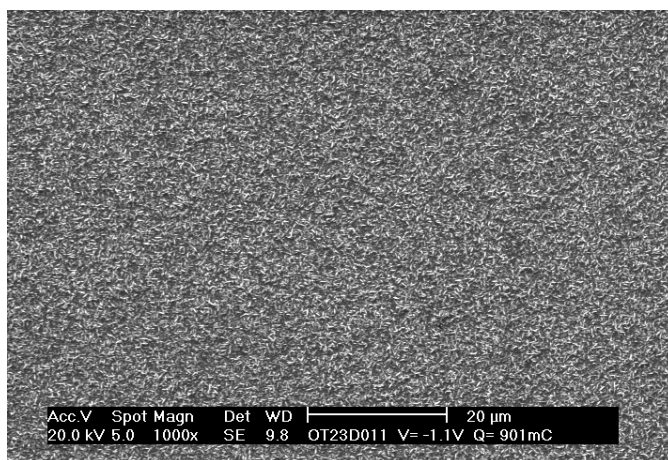
#### Difração de Raios-X

A difração de raios-X mostrou que todas as amostras são cristalinas, com estrutura fcc. Nenhuma diferença significativa entre os espectros das várias amostras foi detectado. Em particular, nas amostras eletrodepositadas a partir do eletrólito 3, não se detectou os picos de Cu, que pode estar dissolvido na matriz de Co, numa configuração metaestável. Como se sabe, no estado de equilíbrio, o sistema Co-Cu é imiscível, ou seja, forma um sistema granular.

## MEV/EDS

As amostras produzidas a partir dos eletrólitos 1 e 2 apresentam manchas e falhas de recobrimento, que podem ser causadas pela evolução de hidrogênio. Já as amostras obtidas a partir do eletrólito 3 são bem homogêneas, com alta granulosidade, como mostra a micrografia abaixo, de uma amostra de 650 nm (Figura 5.5).

A análise por EDS das amostras obtidas com o eletrólito 3 revelaram uma concentração de Cu constante, em torno de 5% do peso atômico da liga.



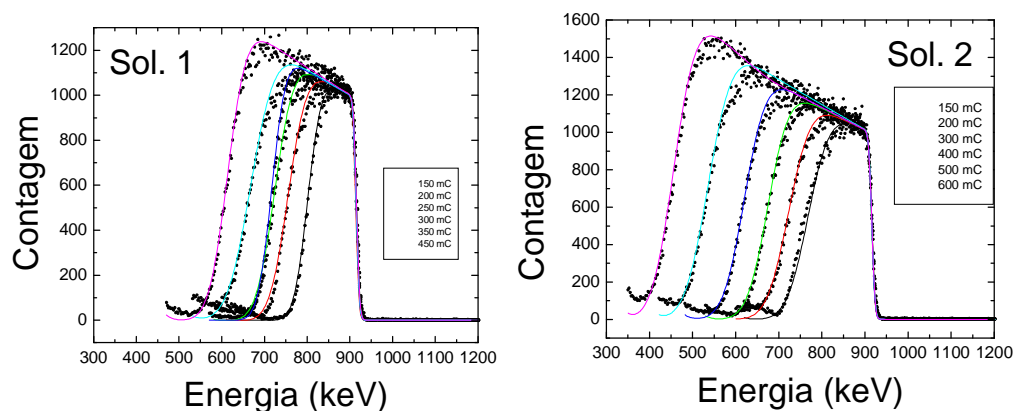
**Figura 5.5:** Micrografia (1000 X de aumento) obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, para um filme de Co com espessura de ~ 600 nm.

## Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram usadas partículas alfa ( $\text{He}^{++}$ ) com energia incidente de 1,2 MeV. As partículas analisadas foram colhidas num ângulo  $\Theta=165^\circ$  em relação à direção de incidência. Aos dados experimentais foram ajustadas curvas simuladas com o programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) que é constituído de uma série de sub-rotinas em linguagem FORTRAN.



Na Figura 5.6, são apresentados espectros RBS de amostras de diferentes espessuras, eletrodepositadas a partir dos eletrólitos 1 e 2.



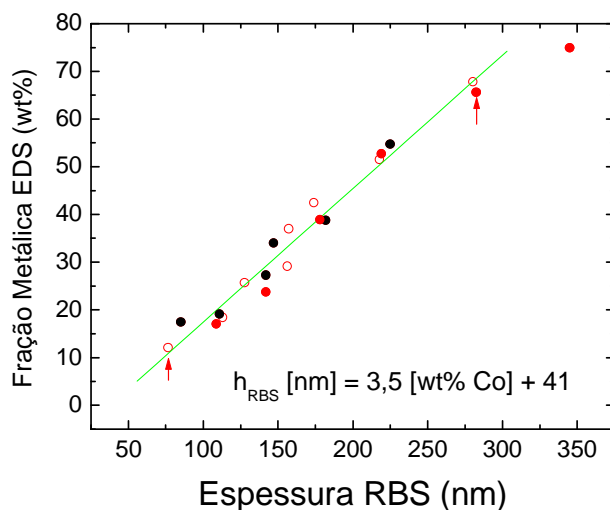
**Figura 5.6:** Espectros de RBS para as soluções 1 e 2

A simulação dos dados experimentais (linha sólida) fornece a espessura de cada amostra. Nota-se uma certa discrepância entre os espectros simulados e real, principalmente na borda de baixas energias, que está associada a irregularidades na espessura dos filmes. De fato, a aparência das amostras depositadas a partir das soluções 1 e 2, com pouco brilho e esbranquiçadas, já indicava um alto grau de rugosidade de sua superfície. As amostras depositadas a partir da solução 3, por outro lado, apresentam brilho metálico intenso, o que indica um baixo grau de rugosidade. Tais amostras, no entanto, ainda não foram caracterizadas por RBS.

### Determinação de curva de calibração EDS/RBS

As medidas de EDS foram sempre realizadas com um feixe eletrônico com 20 keV de energia. Quanto menor a espessura do filme metálico, maior a porcentagem de Si detectada pela microsonda. Em outras palavras, a

espessura do filme é proporcional à quantidade de metal detectada pela microsonda,  $(100 - \%Si)$ , grandeza essa que denominamos fração metálica.



**Figura 5.7:** Dependência da fração metálica de filmes de Co, detectada por EDS, com a espessura real do filme. Círculos sólidos: filmes de Co obtidos a partir dos eletrólitos 1 e 2; Círculos vazados: filmes de Co obtidos a partir de um eletrólito que não é alvo deste trabalho.

A validade dessa afirmação pode ser constatada a partir da Figura 5.7, que relaciona a fração metálica, obtida por EDS, em função da espessura real, determinada pelas medidas de RBS, para todas as amostras de Co que foram analisadas por essas duas técnicas. A relação linear é válida para frações metálicas,  $(100 - \%Si)$ , entre 10 e 65 %.

Um ajuste linear (linha sólida) aos pontos experimentais nesse intervalo gera a seguinte relação, entre a espessura real  $h_{REAL}$  e a concentração de silício:

$$H_{REAL} [nm] = 3,5 \cdot (100 - wt\%Si) + 41. \quad (5.1)$$

A relação obtida foi utilizada para calcular a espessura de todos os filmes que não foram medidos por RBS e cuja fração metálica estivesse dentro do limite de validade da relação.

## Determinação da Eficiência dos Eletrólitos

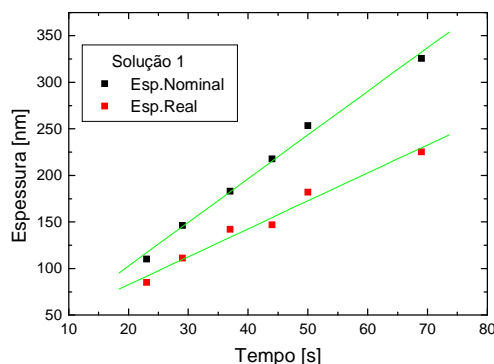
A eficiência do eletrólito mede a fração da corrente que corresponde ao processo de redução metálica:

$$Efic [\%] = h_{real} / h_{nominal} \quad (5.2)$$

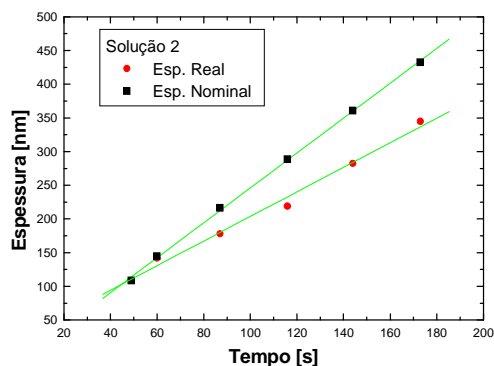
onde:  $h_{nominal}$  = espessura do filme calculada a partir da carga total depositada;

$h_{real}$  = espessura do filme medida por RBS.

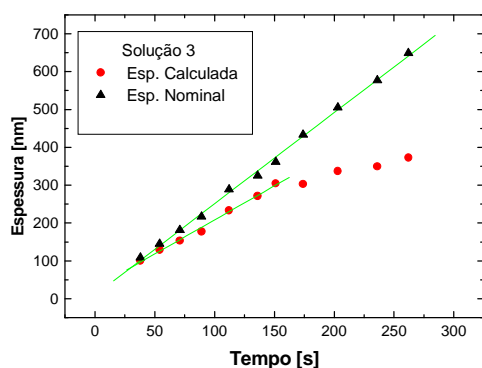
As amostras depositadas a partir do eletrólito 3 foram caracterizadas somente por MEV/EDS. Neste caso, a espessura real dos filmes foi calculada a partir da expressão (5.1), que relaciona a fração metálica dos filmes de Co, medidas de EDS com sua espessura real. Os quatro últimos pontos (Fig. 5.8 c), estão além do limite de validade da expressão (5.1), que foi usada para calcular a espessura real dos filmes obtidos a partir do eletrólito 3, ou seja, a fração metálica ultrapassa 65%.



**Figura 5.8 a:** Determinação das taxas de crescimento nominal e real referentes ao eletrólito 1.



**Figura 5.8 b:** Determinação das taxas de crescimento nominal e real referentes ao eletrólito 2.



**Figura 5.8 c:** Determinação das taxas de crescimento nominal e real – calculado pela expressão (4.1) – referentes ao eletrólito 3. Os quatro últimos pontos estão além do limite de validade da Eq. (5.1).

As Figuras 5.8 a, b e c apresentam as espessuras nominal e real dos filmes para cada eletrólito, em função do tempo de deposição. Um ajuste linear aos pontos fornece as taxas de crescimento real e nominal. A eficiência média de cada banho pode ser obtida a partir da razão entre as taxas de crescimento.

Os resultados são mostrados na Tabela 1:

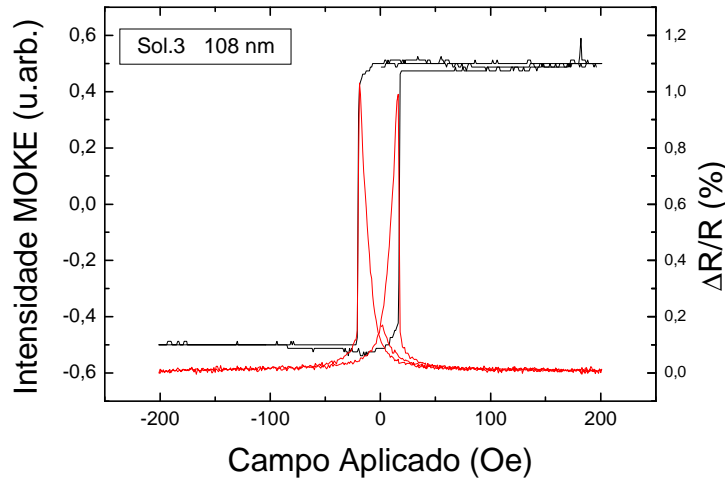
**Tabela 1**

<b>Solução</b>	<b>Taxa de crescimento Nominal</b>	<b>Taxa de crescimento Real</b>	<b>Eficiência [%]</b>
<b>1</b>	<b>4.7</b>	<b>3.0</b>	<b>64</b>
<b>2</b>	<b>2.6</b>	<b>1.8</b>	<b>69</b>
<b>3</b>	<b>2.4</b>	<b>1.8</b>	<b>75</b>

### 5.3.4 Caracterização Magnética

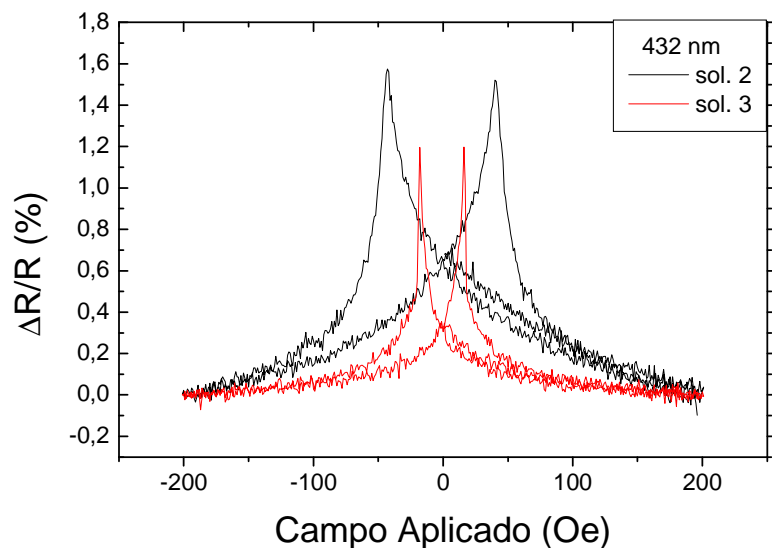
Para cada eletrólito, investigou-se a dependência do campo coercivo dos filmes de Co em função de sua espessura. O arranjo experimental utilizado permite a obtenção simultânea das curvas de t-MOKE e de MR.

A título de ilustração, a Figura 5.9 apresenta as curvas de histerese t-MOKE e de MR para um filme de 108 nm, obtido com o eletrólito 3. Nota-se que os máximos na curva de magnetorresistência ocorrem quando  $H = H_C$ . Este fato foi usado na determinação do campo coercivo de amostras onde, devido à opacidade de sua superfície, não foi possível obter uma curva de histerese de boa qualidade.



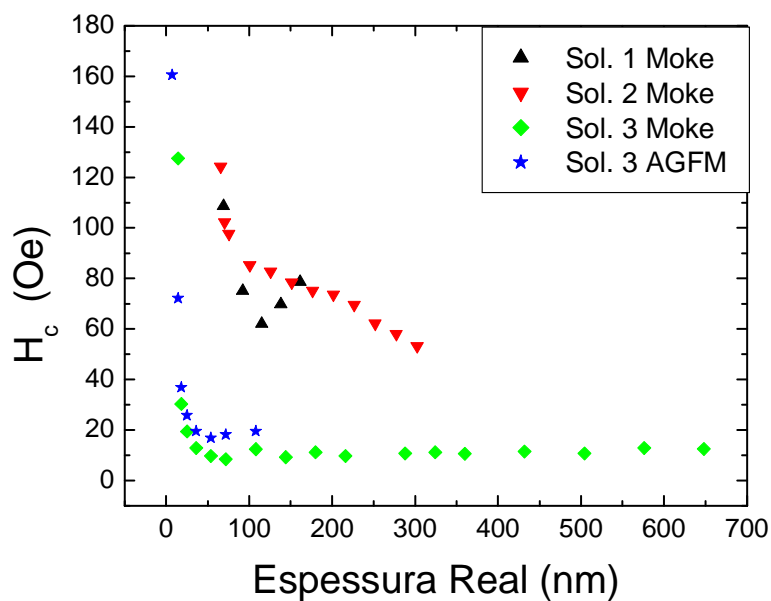
**Figura 5.9:** Histerese t-MOKE (curva preta) e curva de magnetorresistência (curva vermelha) sobrepostos: o pico de resistividade coincide com a inversão da magnetização, que ocorre quando  $H = H_C$ .

A Figura 5.10 compara as curvas de MR para dois filmes de mesma espessura, mas obtidos com os eletrólitos 2 e 3. Para o filme depositado com o eletrólito 2 nota-se que a rotação da magnetização é lenta e gradual, enquanto para o filme obtido com o eletrólito 3 a rotação da magnetização ocorre de forma mais abrupta.



**Figura 5.10:** Curvas de magnetorresistência para dois filmes de Co de mesma espessura, eletrodepositados a partir de diferentes eletrólitos.

A Figura 5.11 mostra a dependência de  $H_c$  com a espessura real dos filmes para os três eletrólitos investigados.



**Figura 5.11:** Campo coercivo  $H_c$  versus espessura real de filmes de Co.

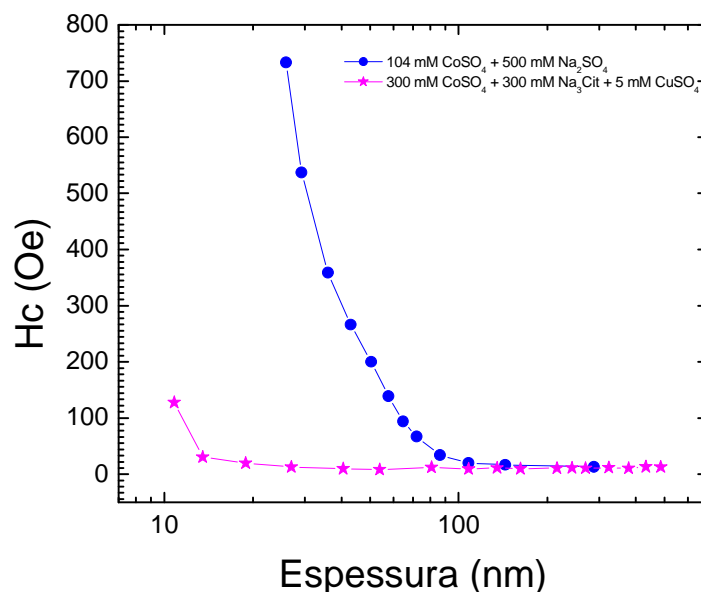
Para o eletrólito 1 o campo coercivo variou entre 110 e 60 Oe, num comportamento não monotônico com a espessura. Seria necessário um maior número de amostras a fim de se confirmar esse resultado. A baixa qualidade dos filmes, no entanto, não permitiu a obtenção de mais dados.

Para o eletrólito 2 observou-se que o campo coercivo diminui de 124 a 53 Oe quando a espessura varia de 65 a 300 nm.

Os filmes depositados com o eletrólito 3, por outro lado, apresentam pouca variação de campo coercivo com a espessura, permanecendo em torno de 10 Oe para filmes entre 40 e 485 nm. Observa-se também um brusco aumento do campo coercivo (125 Oe) para espessuras menores que 40 nm.

As diferenças no comportamento magnético devem ser atribuídas a diferenças na microestrutura dos filmes, tais como a diminuição de tamanho de grão e rugosidade superficial. Sabe-se, por exemplo, que Co eletrodepositado pode se apresentar na forma cúbica ou hexagonal. Os transientes de corrente também mostram que o processo de nucleação e crescimento dos filmes ocorreu de forma distinta em cada eletrólito. No entanto, estudos preliminares por difração de raios-X não detectaram nenhuma diferença substancial. A origem da discrepância na dependência de  $H_C$  com a espessura permanece uma questão em aberto.

A título de comparação, na Figura 5.12 é mostrado um gráfico comparando a dependência do campo coercivo em função da espessura dos filmes de cobalto obtidos por Munford *et al.* [32] com aqueles obtidos neste trabalho a partir da Solução 3.



**Figura 5.12:** Campo coercivo versus espessura para filmes de cobalto produzidos por: Munford *et al.* [32] (círculos); obtidos com a Solução 3, alvo de investigação neste trabalho (estrelas).

## 5.4 Conclusões

Filmes de Co foram eletrodepositados a partir de diferentes eletrólitos. Os filmes foram caracterizados por diversas técnicas: MEV, EDS, XRD, RBS, t-MOKE e MR. A partir dos resultados de fração metálica dos filmes (medido por EDS) e espessura (determinado por RBS) foi obtida uma curva de calibração que permite a obtenção da espessura real de filmes de Co a partir de medidas de EDS. As taxas de crescimento e a eficiência de corrente foram determinadas para todos os eletrólitos investigados. O comportamento magnético em função da espessura dos filmes foi determinado. Diferenças no comportamento magnético puderam ser associadas com diferenças no processo de deposição, embora nenhuma diferença notável na microestrutura dos filmes tenha sido detectada por difração de raios-x ou microscopia eletrônica de varredura.



## Capítulo 6 – Eletrodeposição de NiFe sobre silício

### 6.1 Introdução

Um estágio anterior à fabricação das redes porosas de NiFe foi o desenvolvimento de um procedimento de eletrodeposição destas ligas em nosso laboratório. Assim, o objetivo deste capítulo é mostrar os resultados obtidos acerca da produção e caracterização de filmes de NiFe produzidos por eletrodeposição diretamente em substratos de Si(100) com resistividade de 1–7  $\Omega$ .cm. Pretende-se também estabelecer uma relação entre a composição da liga, o comportamento magnético e a espessura dos filmes produzidos.

Esta parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com a Profa. Dra. Lia Silva de Oliveira.

As medidas de EDS e MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica – CEME) da UFRGS. As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica, da mesma universidade.

Nas ligas de NiFe a resposta magnética é do tipo “doce”, ou seja, apresentam altos valores de permeabilidade magnética, o que as tornam ideais para aplicações na indústria de leitura magnética, transformadores, escudo magnético e uma vasta gama de outros dispositivos [44].

Muitas técnicas são utilizadas para a fabricação destes filmes, no entanto a eletrodeposição apresenta oportunidades sem precedentes por permitir a micro- ou nanoestruturação, simplesmente com a troca dos aditivos do eletrólito e a alteração dos parâmetros de deposição [45].

A eletrodeposição já é usada para depositar *permalloy* (ligas doces de NiFe [28] p.367) em cabeças de leitura magnética [44] e para a fabricação de filmes finos indutores. Entretanto, “camadas semente”, preparadas geralmente por sputtering, são usadas, o que torna o processo final mais complicado. O crescimento de filmes de permalloy diretamente sobre semicondutores torna o processo mais simples e permite integrar dispositivos de magnetotransporte com a eletrônica convencional [46-48].

## 6.2 Aspectos da Eletrodeposição de NiFe

### 6.2.1 Co-deposição Anômala

É conhecido que durante a deposição de Ni-Fe ocorre o fenômeno da co-deposição anômala, onde a redução do metal menos nobre (Fe) é favorecida nos instantes iniciais.

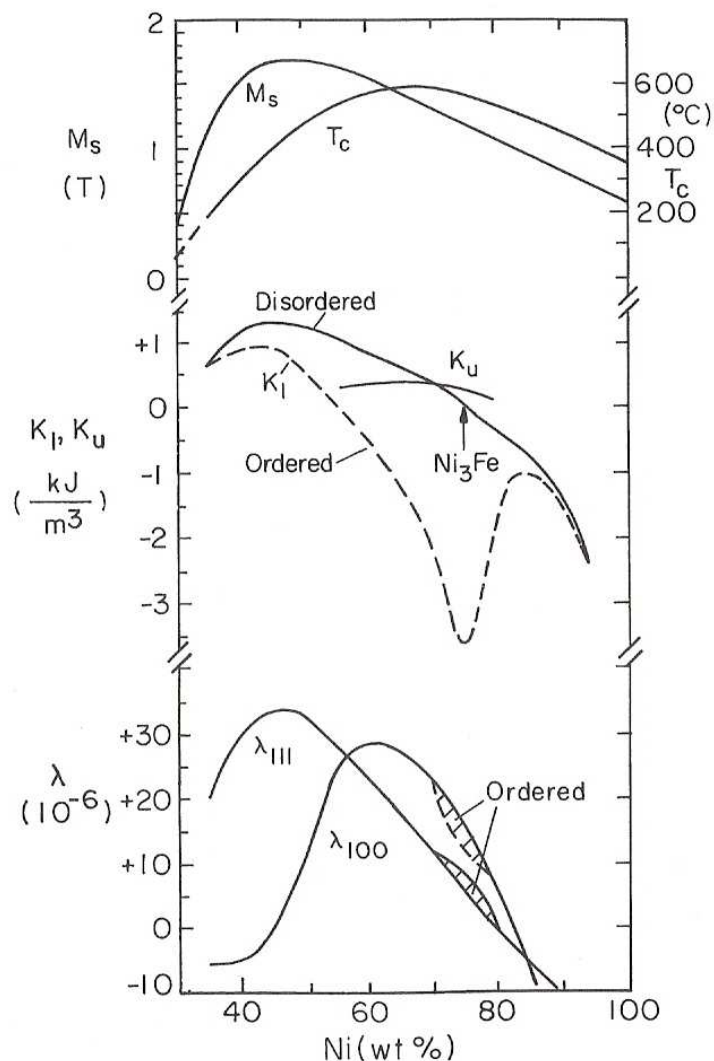
A explicação mais difundida na literatura foi postulada em 1960 por Dahms e Croll [44], que considera que a co-deposição anômala ocorre porque o  $pH$  na interface eletrodo/eletrólito é alterado nos instantes iniciais da deposição, o que causa a formação do hidróxido ferroso, que é adsorvido preferencialmente no eletrodo, inibindo a deposição do níquel. A formação do hidróxido na superfície do eletrodo forma uma barreira para a adsorção dos íons de níquel.

Alguns esforços foram dispendidos no sentido de minimizar os efeitos da co-deposição anômala, como a utilização de eletrodo rotatório, eletrodeposição com agitação do eletrólito e a introdução de aditivos que inibem a formação do hidróxido [49-55].

### 6.2.2 Gradiente de Composição

Sabe-se que a composição dos filmes de Permalloy eletrodepositados na interface com o substrato é diferente da composição do volume. A primeira verificação deste fato foi feita por Cocke e Spencer-Timms em 1961 [56].

As propriedades destas ligas apresentam muitas nuances fortemente correlacionadas com a composição. Como exemplo, pode-se citar os coeficientes magnetostrictivos  $\lambda_{111}$  e  $\lambda_{100}$  (Fig. 6.1).



**Figura 6.1:** Variação da magnetização de saturação, temperatura de Curie, anisotropia magnetocristalina e coeficiente de magnetostricção em função da quantidade de Ni em ligas de NiFe com estrutura FCC [28].

É certo que existe uma forte dependência das propriedades magnéticas do filme com a composição. A existência de uma região onde há um gradiente de composição pode ter efeitos inesperados (positivos ou não) no desempenho do dispositivo, especialmente se a espessura dessa região representa uma porção significativa da espessura total do filme [44].

### 6.3 Resultados: Eletrodeposição de filmes finos compactos de NiFe em silício

Foi utilizado neste trabalho um eletrólito já citado na literatura [57], com a seguinte composição:

FeSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	SACARINA	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
0,03 M	0,70 M	0,02 M	0,016 M	0,40 M

A solução foi preparada com água deionizada com resistividade igual a 18,2 MΩ.cm. A presença de sacarina mostrou-se necessária para a obtenção de depósitos compactos e lisos com aparência brilhante e boa adesão ao substrato. É bastante difundido na literatura o uso da sacarina como agente nivelador, abrillantador e redutor da tensão mecânica dos depósitos de ferro e de suas ligas. Várias tentativas de se produzir filmes de NiFe a partir de eletrólitos sem a adição de sacarina foram infrutíferas. Da mesma forma, filmes eletrodepositados a potencial constante, mesmo com a presença de sacarina no eletrólito, resultaram em filmes rugosos, com baixa aderência, de forma que o método potencioestático de deposição foi abandonado.

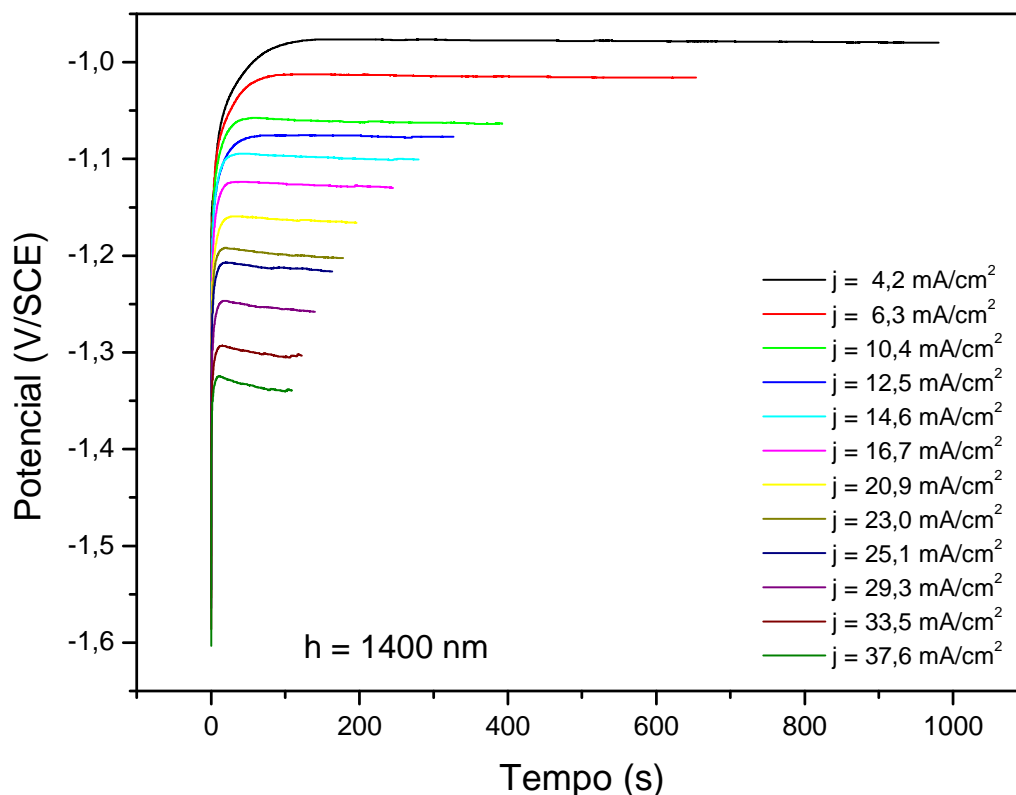
#### 6.3.1 Voltametria Cíclica

O voltamograma é usado para caracterizar o banho eletrolítico. Uma vez que o eletrólito usado contém o aditivo orgânico sacarina, que pode se degradar com o tempo, fizemos o controle voltamétrico do banho a fim de detectar eventuais alterações. Os voltamogramas mostram, no entanto, que o eletrólito conservou suas propriedades, ou seja, a forma da curva voltamétrica se manteve inalterada. No entanto, observou-se visualmente a formação de uma substância com aspecto de ferrugem que se acumula no fundo do recipiente onde o eletrólito foi armazenado. Assim optamos por fazer um novo eletrólito toda vez que tal substância começava a ser observada.

### 6.3.2 Eletrodeposição

Na eletrodeposição galvanostática, a densidade de corrente que flui pelo circuito formado pelos eletrodos é mantida fixa e mede-se a variação do potencial no decorrer do tempo. No início da eletrodeposição há um disparo de potencial devido à formação de núcleos, que crescem aumentando a área eletroativa. Quando a superfície do eletrodo de trabalho é recoberta pelo depósito metálico, o potencial se estabiliza. Foi feito inicialmente uma investigação para determinar em que valor de densidade de corrente se obtém a concentração desejada. Vale lembrar que as propriedades magnéticas das ligas de NiFe dependem fundamentalmente da composição, que é dependente da densidade de corrente utilizada na eletrodeposição. Os dados de composição obtidos por EDS confirmam a dependência desta com a densidade de corrente.

A Figura 6.2 apresenta transientes típicos obtidos para os diversos valores de densidade de corrente investigados.

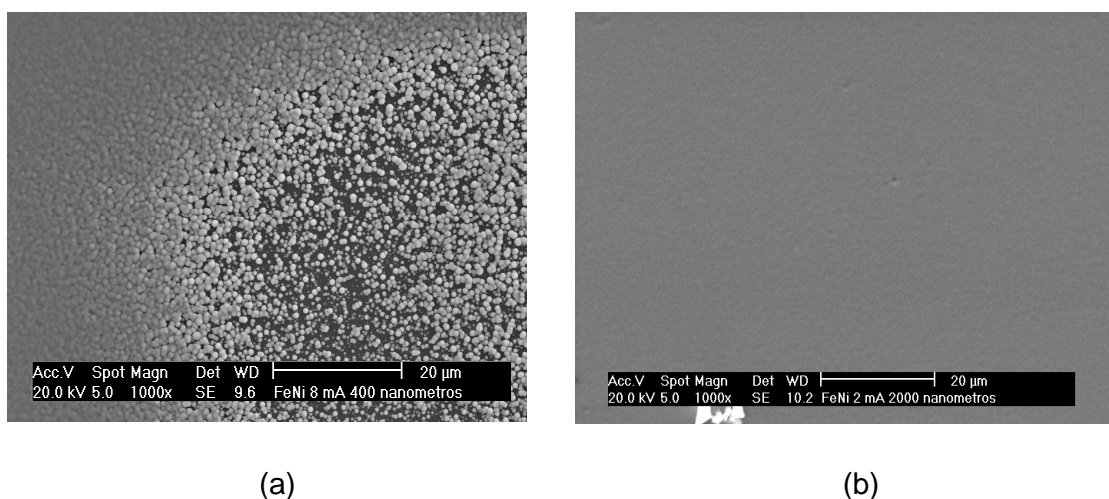


**Figura 6.2:** Comparação entre o patamar de saturação para amostras obtidas com densidades de corrente de deposição diferentes.

### 6.3.3 Caracterização Estrutural

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por MEV revelaram filmes bastante homogêneos e com poucos defeitos. A Figura 6.3 (a) mostra a micrografia de um filme de 400 nm de espessura no entorno de um defeito. A Figura 6.3 (b) mostra uma amostra com 2000 nm de espessura; observa-se que o filme produzido é bastante homogêneo. As análises foram realizadas com um feixe de elétrons com energia de 20 keV e 1000 vezes de ampliação.



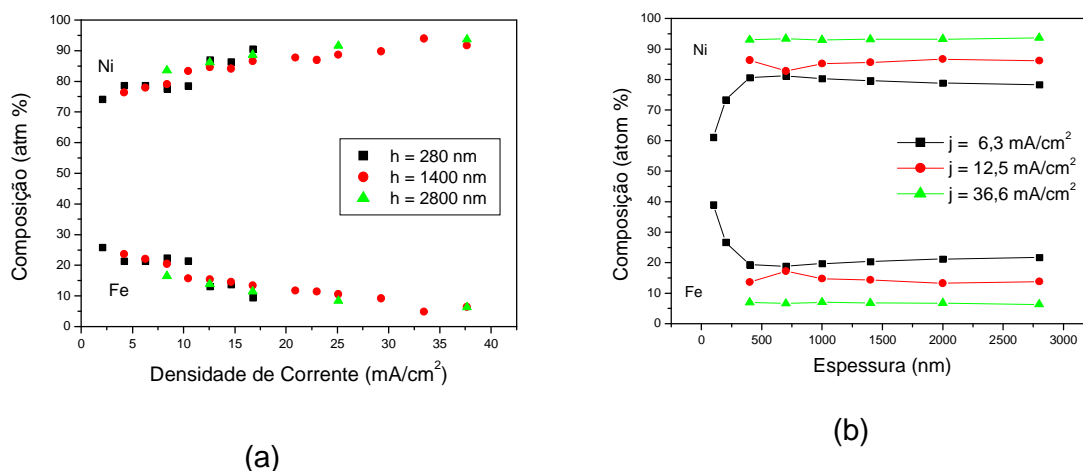
**Figura 6.3:** (a) Micrografia em um defeito na amostra com espessura de 400 nm. (b) Micrografia mostrando o bom preenchimento e homogeneidade do depósito para uma amostra com espessura de 2000 nm.

#### Microanálise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foram submetidas à análise por EDS três séries de amostras: com espessuras nominais igual à 280, 1400 e 2800 nanômetros, onde o parâmetro variável é o valor da densidade de corrente da deposição. O intuito é definir um intervalo de densidade de corrente que forneça amostras com uma composição específica. No escopo dessa dissertação é dedicado maior interesse às composições de aproximadamente  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ .

De acordo com os relatos encontrados na literatura, filmes preparados por eletrodeposição e com espessuras menores que 1000 Å, apresentam-se ricos em Fe

[44] como consequência direta da codeposição anômala, entretanto o foco de nossa investigação manteve-se em filmes mais espessos.

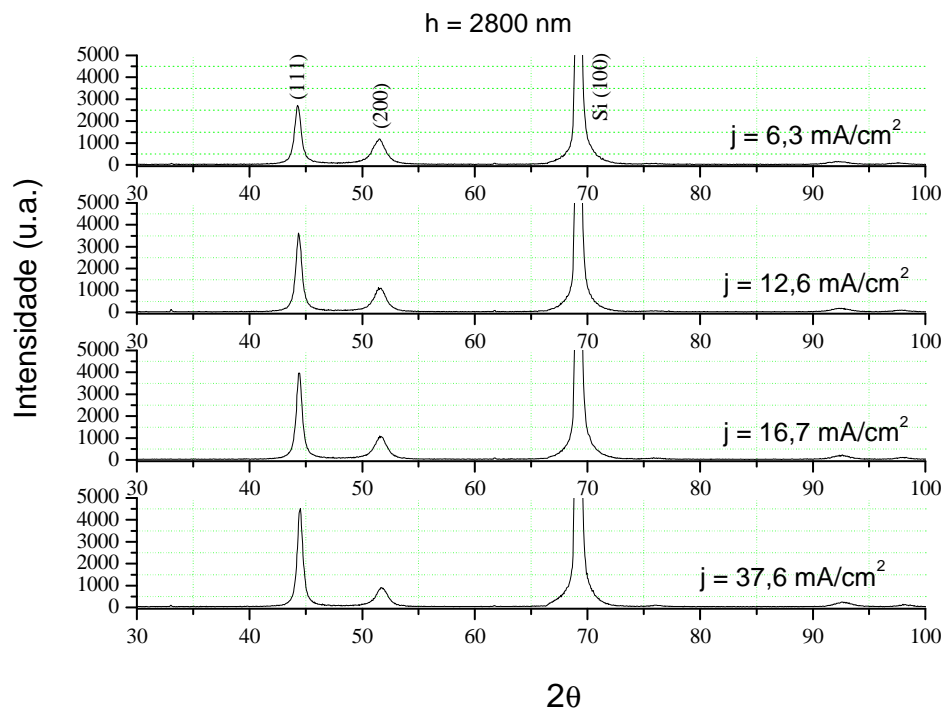


**Figura 6.4:** Dependência da concentração da liga NiFe em função: (a) da densidade de corrente de deposição; (b) em função da espessura para três valores de densidade de corrente de deposição.

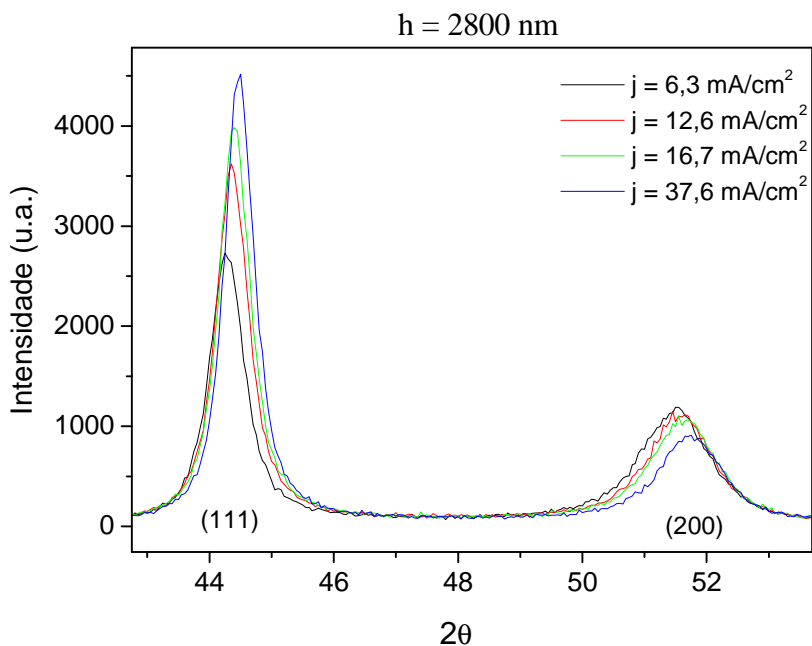
Para amostras produzidas com  $j = 6,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , estendemos um pouco o limite inferior de espessura e claramente observa-se a influência deste fenômeno (Figura 6.4 b). Observa-se também que a porcentagem de Ni é tanto maior quanto maior for a densidade de corrente de deposição.

## Difração de Raio-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas na UFRGS. A Figura 6.5 mostra os espectros de raios-X de filmes de NiFe eletrodepositados com diferentes densidades de corrente. A Figura 6.6 mostra a superposição dos picos (111) e (200) dos vários filmes. Nota-se que à medida que a densidade de corrente aumenta (que representa um aumento da concentração de Ni no depósito), ocorre um deslocamento de ambos os picos para ângulos  $2\theta$  maiores, significando que o parâmetro de rede está diminuindo de 3,549 Å (80 wt% Ni) para 3,533 Å (93 wt% Ni). Isso é o esperado, uma vez que o parâmetro de rede do Ni puro é 3,524 Å.



**Figura 6.5:** Espectros de Raios-x para uma serie de amostras de mesma espessura em função da densidade de corrente.

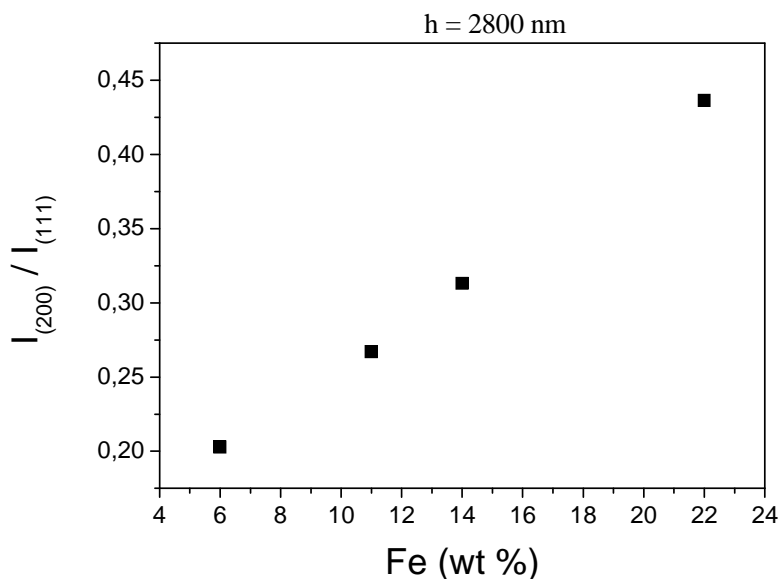


**Figura 6.6:** Superposição dos espectros mostrados na Figura 6.5.

Observa-se, além disso, que a intensidade do pico (111) aumenta e a do pico (200) diminui, à medida que a densidade de corrente aumenta (aumento da



concentração de Ni na liga). A Figura 6.7 mostra a relação de intensidades dos picos (200)/(111), mostrando que as ligas ricas em níquel desenvolvem uma forte textura na direção (111). Vale lembrar que (111) é a direção de fácil magnetização em níquel puro [28].

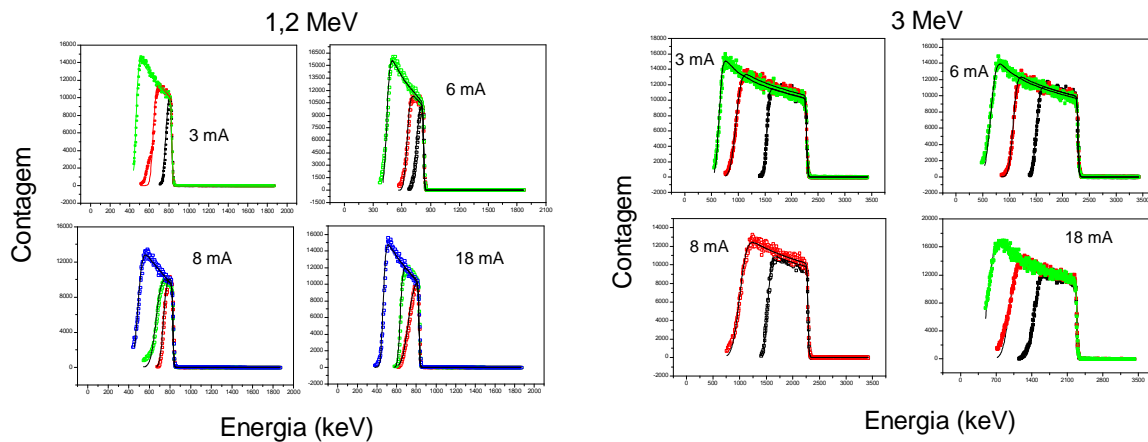


**Figura 6.7:** Razão entre as intensidades dos picos (200) e (111) em função da quantidade de Fe.

### **Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS**

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram usadas partículas alfa ( $\text{He}^{++}$ ) com dois valores de energia incidente: 1,2 e 3,0 MeV. As partículas analisadas foram colhidas num ângulo  $\Theta = 165^\circ$  em relação à direção de incidência. Aos dados experimentais foram ajustadas curvas simuladas com o programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) que é constituído de uma série de sub-rotinas em linguagem FORTRAN.

Como o intervalo de espessuras produzidos (150 a 2800 nm) é muito grande, foi necessário usar dois valores de energia para o feixe de partículas para que fosse possível a análise de todas as amostras (Fig. 6.8).



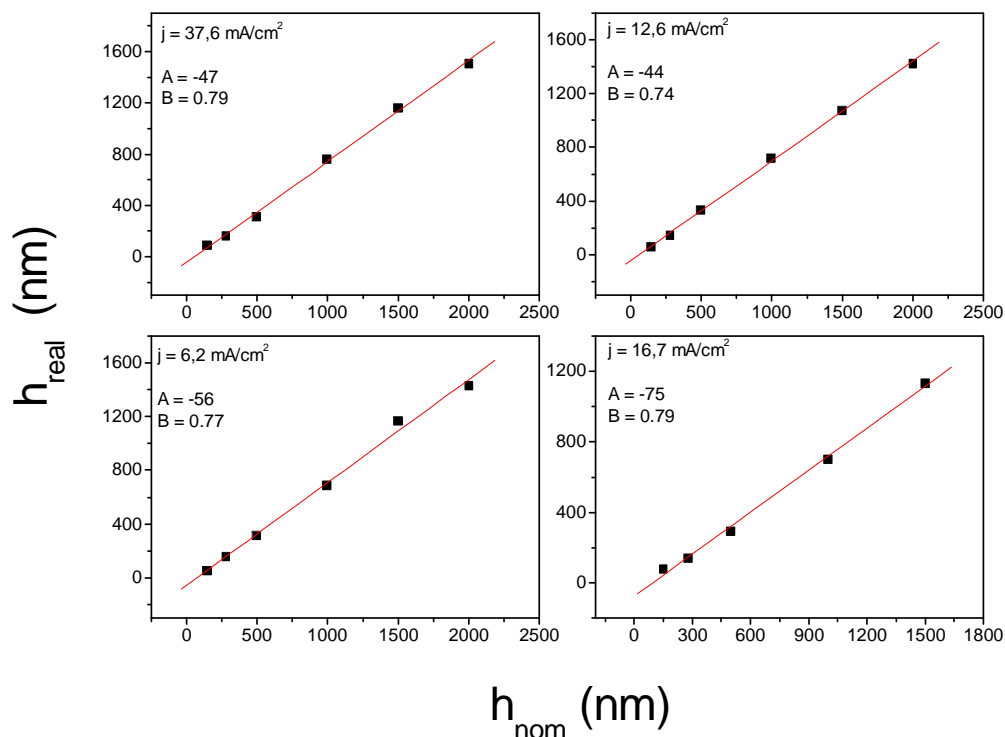
**Figura 6.8:** Espectros de RBS obtidos.

A determinação da espessura real para os filmes mais finos pode ter um grande erro associado, uma vez que seus espectros de RBS não apresentaram a forma quadrada característica, que garante melhor precisão no ajuste da espessura. De posse dos dados simulados para os espectros de RBS e dos valores de composição determinados por EDS é possível determinar a eficiência do processo de eletrodeposição. A partir dos valores de espessura nominal ( $h_{nom}$ ) e real ( $h_{real}$ ), obteve-se a eficiência da corrente de deposição, expressa por:

$$Efic [\%] = h_{real} / h_{nominal}$$

onde:  $h_{nominal}$  = espessura do filme calculada a partir da carga total depositada;

$h_{real}$  = espessura do filme medida por RBS.



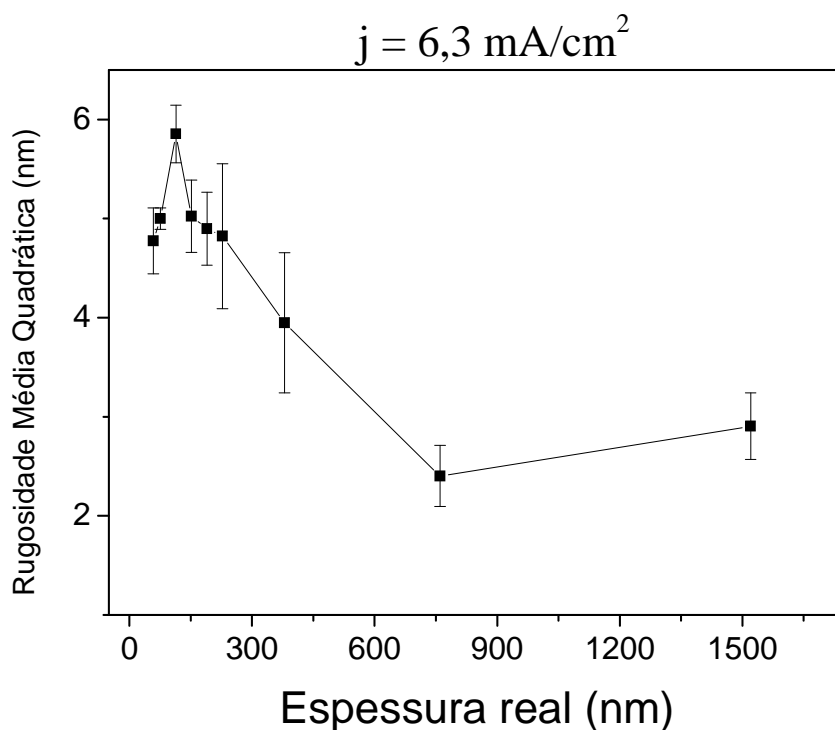
**Figura 6.9:** Relação entre espessura real e nominal para as densidades de corrente analisadas ( $h_{real} = A + B.h_{nom}$ ).

De posse de tais dados, é possível estabelecer uma relação entre a espessura nominal dos depósitos, calculada via transiente, com a espessura real, medida por RBS para cada valor de densidade de corrente utilizado (Fig. 6.9). O coeficiente angular (B) dá a eficiência do processo, que como se vê na Fig. 6.9, varia entre 74 e 79 %.

### Microscopia de Força Atômica (AFM)

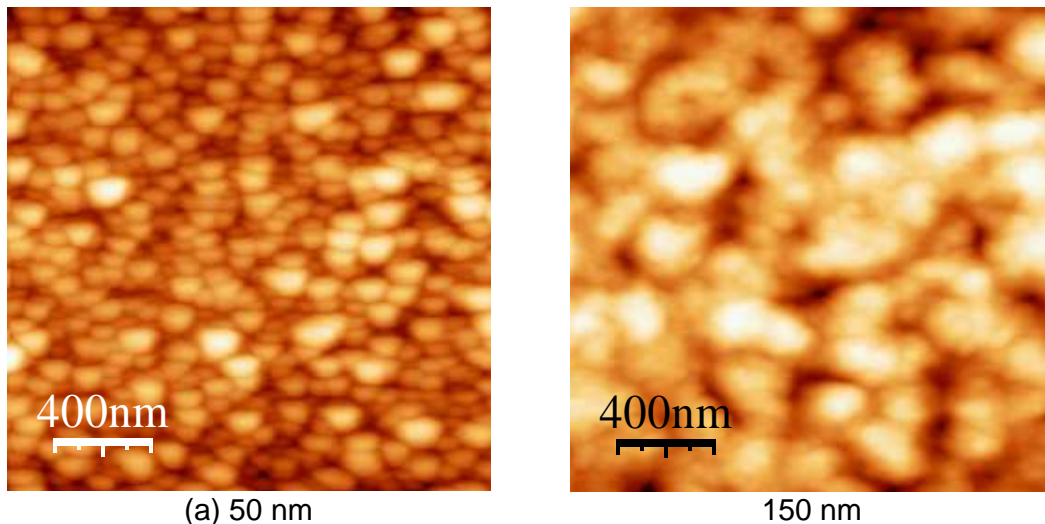
Uma série de amostras foi analisada por microscopia de força atômica (AFM). As amostras foram preparadas com  $j = 6,3 \text{ mA/cm}^2$  variando a espessura das mesmas. Os resultados mostram filmes com rugosidade superficial bastante reduzida. A Figura 6.10 mostra a evolução da rugosidade em função da espessura real. É possível identificar onde ocorre a coalescência dos núcleos de crescimento, em torno de 115 nm.

Na Figura 6.11 são mostradas imagens de AFM para uma amostra antes e depois do ponto de coalescência. Em 6.11 (a) é possível distinguir a granulosidade, já em 6.11 (b) a amostra apresenta uma morfologia de superfície distinta da primeira, não sendo mais possível distinguir o caráter granular.



**Figura 6.10:** Rugosidade superficial, obtidas por análise de AFM, versus espessura.

Durante todo o trabalho nos concentramos em filmes com espessuras maiores do que 100 nm. Em filmes mais finos não foi possível estabelecer contato elétrico para medidas de magnetorresistência, porque a resistência nestes filmes se apresentou muito alta, em decorrência, provavelmente de aglomerados isolados de material.



**Figura 6.11:** Imagens de AFM para amostras produzidas com  $j = 6,3 \text{ mA/cm}^2$ : (a) espessura de 50 nm (antes da coalescência) e (b) espessura de 150 nm (após ponto de coalescência).

### 6.3.4 Caracterização Magnética

#### Curvas de Histerese

As curvas de histerese foram obtidas por magnetometria de gradiente de força alternado (AGFM). Os resultados estão mostrados nas Figuras 6.12 (a-d). Para filmes com espessura estimada abaixo de 500 nm, a forma da histerese não varia significativamente com a densidade de corrente, como pode ser visto na Figura 6.12 (a). Para filmes com espessura nominal de 700 nm é possível distinguir um comportamento diferenciado no laço de histerese para as amostras preparadas com densidades de corrente de 16,7 e 37,6  $\text{mA/cm}^2$ . Este comportamento diferenciado fica mais pronunciado à medida que a espessura aumenta, como pode ser visto nas Figuras 6.12 (a – d).

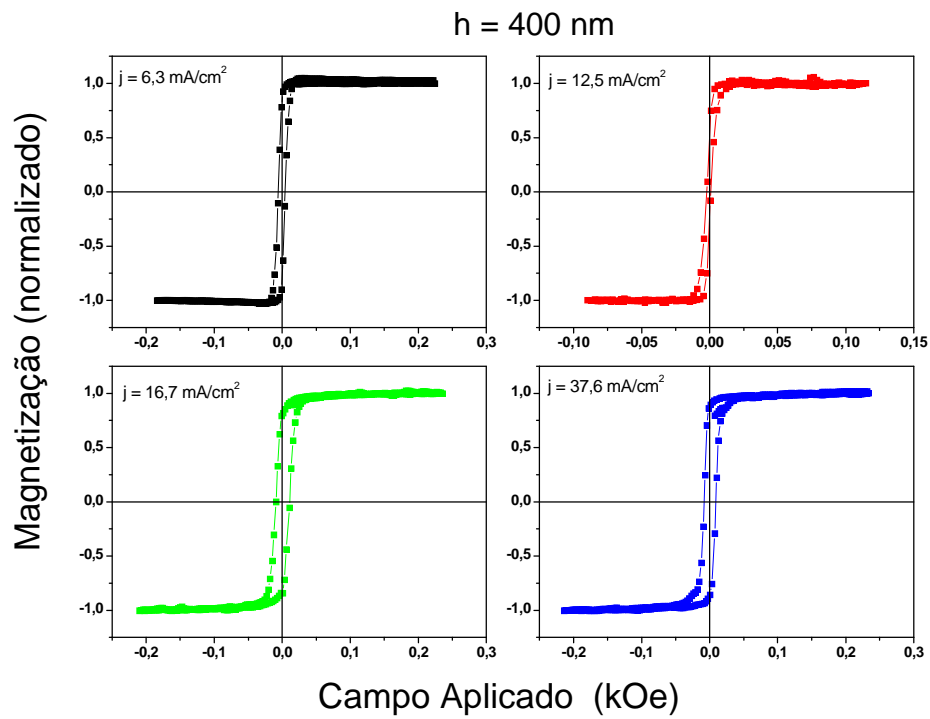


Figura 6.12 (a)

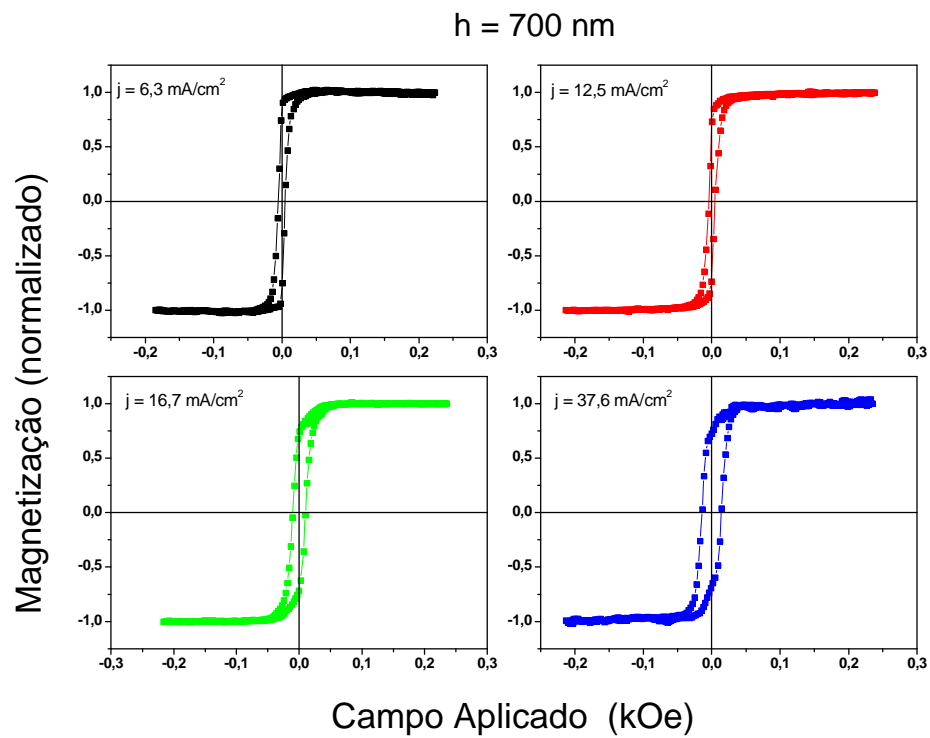


Figura 6.12 (b)

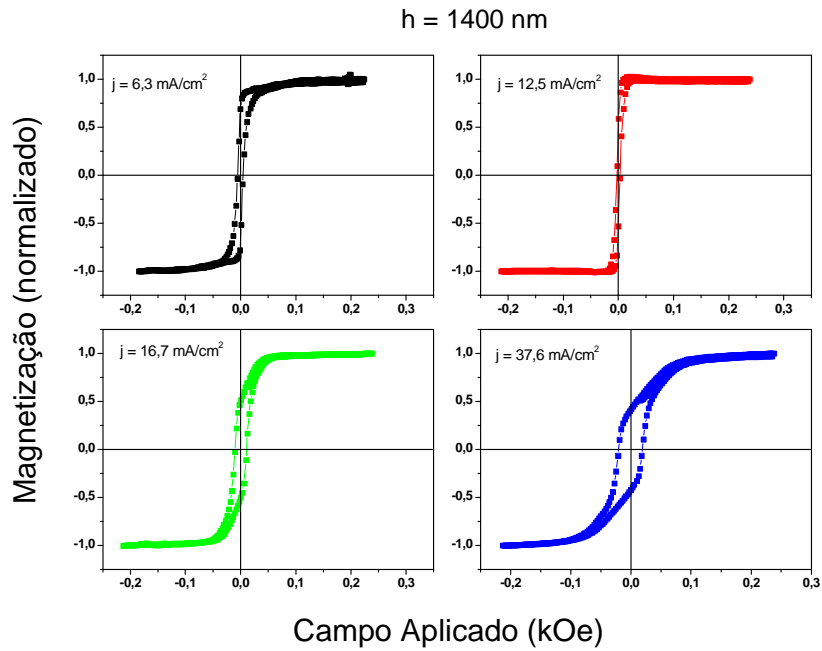


Figura 6.12 (c)

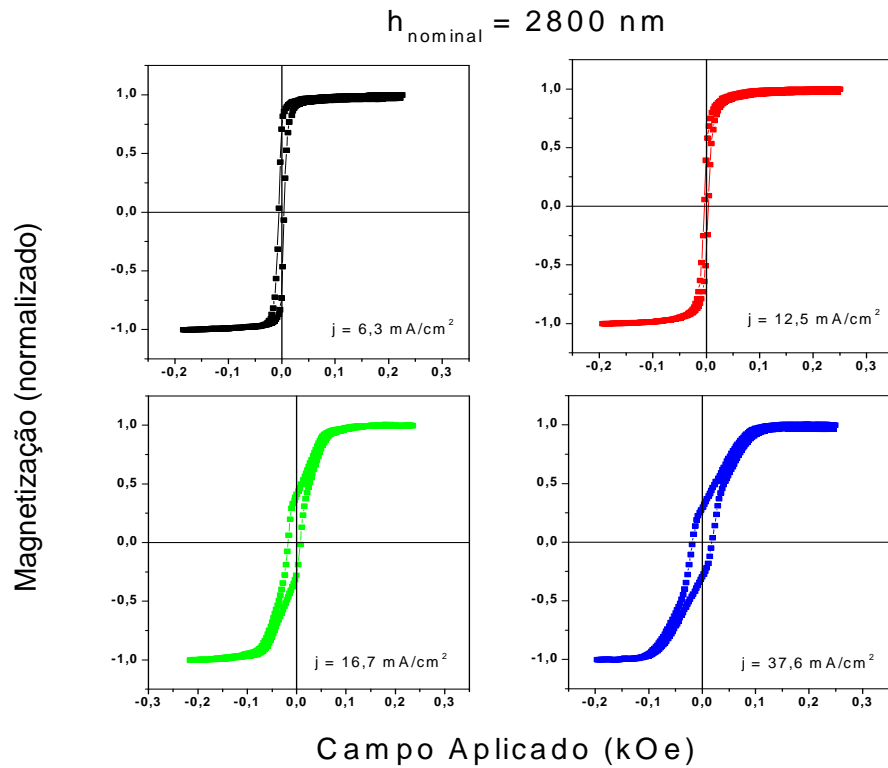
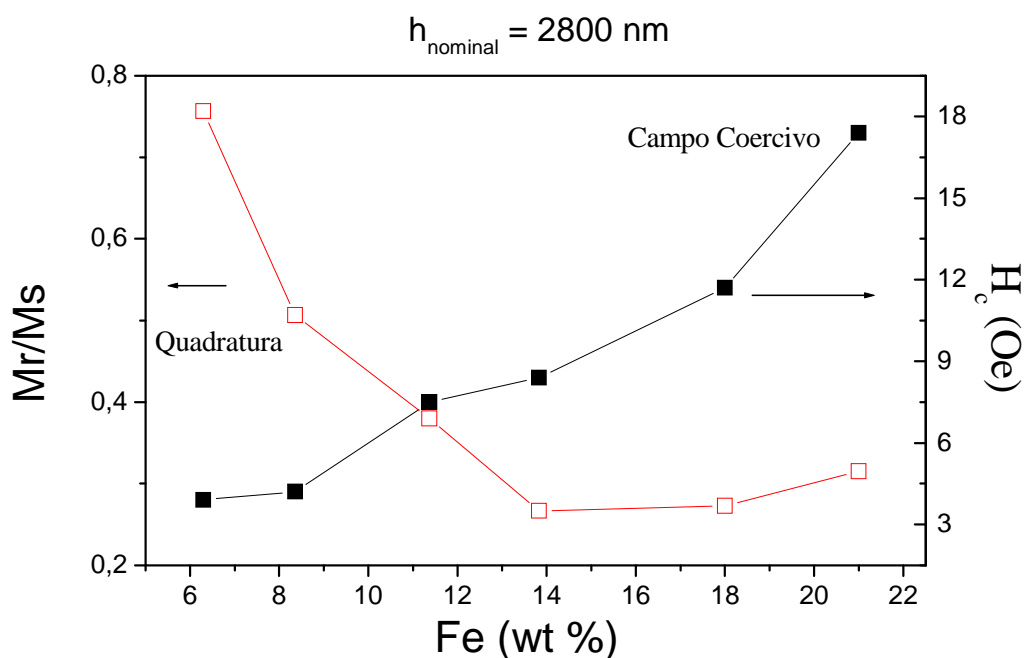


Figura 6.12(d)

**Figura 6.12:** Comportamento das curvas de histerese em função da espessura e da densidade de corrente.

Os valores de campo coercivo e quadratura (razão  $M_r/M_s$ ) para os filmes espessos (2800 nm), em função da concentração de Fe, estão mostrados na Figura 6.13. Os baixos valores de quadratura, para os filmes eletrodepositados com alta densidade de corrente, são decorrência da porção inclinada da histerese, que indica que o eixo de fácil magnetização não se encontra mais no plano do filme. Os resultados mostram que essa fase magnética com alinhamento fora do plano se desenvolve somente em amostras ricas em níquel, e a partir de uma espessura mínima, entre 400 e 700 nm. Os mesmos filmes apresentam, também, uma fase magnética com orientação paralela ao plano, como se depreende do pequeno laço de histerese presente.

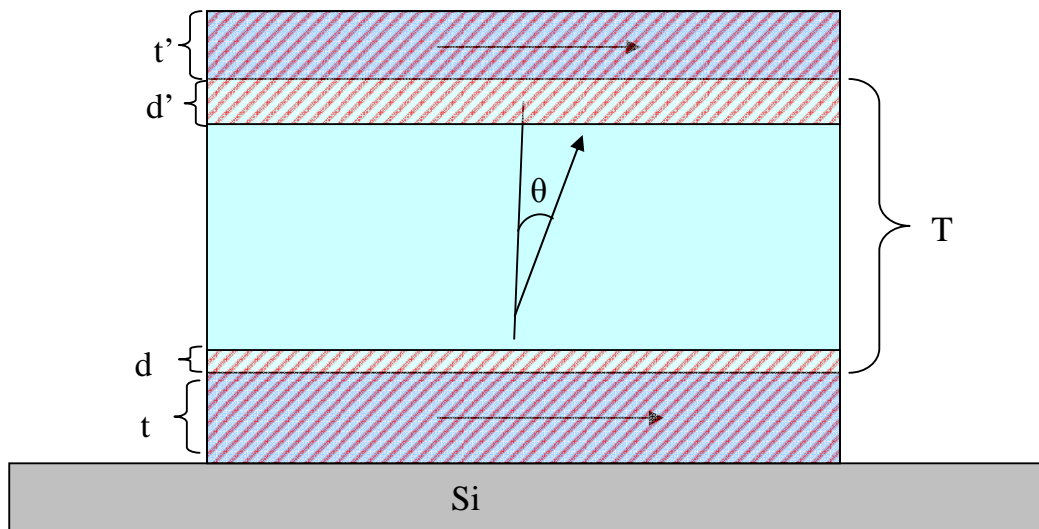


**Figura 6.13:** Quadratura e campo coercivo em função da quantidade de Fe, para espessura nominal de 2800 nm.

Estas amostras foram analisadas por espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão e usando também a técnica de espectroscopia por elétrons de conversão - CEMS [58]. Conforme antecipado pelas curvas de histerese, as medidas de Mössbauer indicam a presença de duas orientações distintas para a magnetização, uma



contida preferencialmente no plano e outra fora do plano. Em particular, para uma amostra espessa (2800 nm) contendo 7 wt% de Fe, foram realizadas medidas de CEMS nas faces externa e interna (a que estava em contato com o silício) do filme, resultando em valores de  $\theta$ , isto é, o ângulo que a direção preferencial de magnetização faz com o eixo normal do filme, de  $68,76^\circ$  e  $82,44^\circ$ , respectivamente. Na geometria de transmissão obteve-se, para o mesmo filme,  $\theta = 33,93^\circ$ . Para explicar esses valores é necessário assumir uma estrutura de três camadas, conforme mostrado na Figura 6.14.



**Figura 6.14:** Modelo da distribuição da magnetização.

Assume-se que as camadas superficiais do filme, correspondendo a frações  $t$  e  $t'$  da espessura total, têm magnetização paralela à superfície ( $\theta = 90^\circ$ ), enquanto que na camada central, de espessura  $T$ , a magnetização assume uma orientação  $\theta$  desconhecida. É necessário também levar em consideração a espessura da camada superficial do filme que é sensível à técnica de CEMS, o que pode variar entre 100 e 250 nm [59]. Na Figura 6.14, as camadas mensuradas por CEMS estão representadas por áreas hachuradas e possuem espessuras iguais ( $t' + d' = t + d$ ).

Resolvendo o sistema de equações decorrentes desse modelo, para  $\theta = 0, 25$  e  $30^\circ$ :

$$\begin{cases} T + t + t' = 1 \\ 90t' + \theta d' = 68,76(t' + d') \\ 90t + \theta d = 82,44(t + d) \\ 90t' + \theta T + 90t = 33,93(T + t + t') \\ t + d = t' + d' \end{cases} \quad [6.1]$$

obtém-se os seguintes valores para  $t$ ,  $t'$ ,  $T$  e  $t+d$ :

$\theta$ (°)	$t$ (nm)	$t'$ (nm)	$T$ (nm)	$t+d$ ou $t'+d'$ (nm)
0	576	480	1744	629
25	218	165	2417	247
30	106	78	2616	121

Tabela 6.1:

Nota-se que, supondo-se uma orientação perpendicular ( $\theta = 0^\circ$ ) para a magnetização da camada intermediária, obtém-se valores muito altos para a espessura da camada superficial sensível a CEMS, assim como para  $t$  e  $t'$ . Para  $\theta$  entre  $25^\circ$  e  $30^\circ$ , por outro lado, obtém-se valores de espessura da camada sensível a CEMS compatíveis com dados da literatura [59]. Portanto, a partir desse modelo simples, infere-se que os filmes espessos ricos em níquel desenvolvem fases magnéticas com dois tipos de orientação, distribuídas em três camadas.

Existem pelo menos dois argumentos que justificam, em princípio, a existência de uma orientação da magnetização fora do plano: (i) o desenvolvimento de uma textura (111) em amostras ricas em níquel; (ii) a presença de tensões no filme.

O primeiro argumento vem das medidas de raios-X, que comprovam a existência da textura (111) em filmes espessos ricos em níquel, e do fato que (111) é o eixo de fácil magnetização em níquel.

O segundo argumento vem da literatura. A observação de filmes de NiFe com direção de magnetização fora do plano não é um fato inédito. Já em 1964, Saito, Fujiwara e Sugita [60] haviam observado curvas de histerese semelhantes às nossas, em filmes evaporados de NiFe, para concentrações de níquel entre 75 e 100%. Os

autores mostram, usando a técnica de Bitter, que tais filmes desenvolvem, acima de uma espessura crítica (100-500 nm), um padrão de domínios em forma de faixas estreitas (*stripe domains*) característico de materiais com um eixo de fácil magnetização normal à superfície. Para filmes com 93% (83%) Ni, a espessura crítica, acima da qual os autores observaram esses domínios é 126 (300) nm. Os autores atribuem a presença de um eixo de fácil magnetização fora do plano à presença de tensões no plano do filme, aliada a valores negativos de magnetostricção ( $\lambda < 0$ , v. Fig. 6.1).

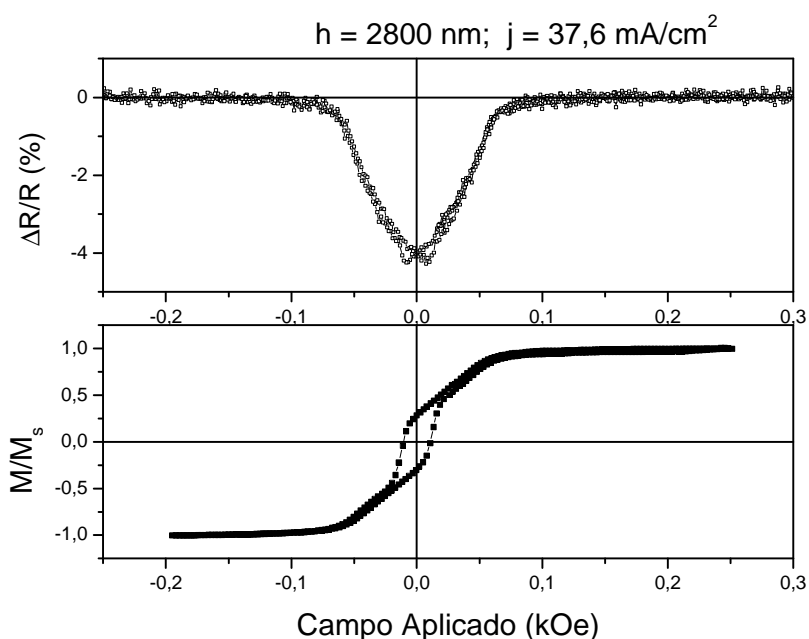
Consideramos que o segundo argumento explica de maneira mais completa as medidas de Mössbauer. No caso das amostras eletrodepositadas, a concentração de ferro dos primeiros 100 nm pode ser superior a 20% (Fig. 6.4). Assim sendo, os primeiros 100-200 nm devem apresentar magnetização no plano pelo fato da magnetostricção, nessa composição, ser positiva ( $\lambda > 0$ ). Pela mesma razão a magnetização, para espessuras maiores, quando  $\lambda$  assume valores negativos, deveria ficar fora do plano. O fato da camada superior apresentar magnetização no plano se deveria à presença de domínios de fechamento. Essa hipótese é reforçada por medidas de CEMS (face externa) e de transmissão em filmes de NiFe com diferentes concentrações de Fe (Tabela 6.2). Nota-se que o ângulo médio do eixo de magnetização na camada superficial (CEMS) é consistentemente maior que o medido na geometria de transmissão.

j (mA/cm <sup>2</sup> )	Fe (%)	H <sub>max</sub> (kOe)	A <sub>2</sub> /A <sub>1</sub>	Θ (degrees)
TRANSMISSION				
37.7	7	270	0.25	34
16.7	12	273	0.20	37
12.6	14	278	0.80	60
6.2	20	284	1.24	79
CEMS				
37.7	7	271	1,02	69
16.7	12	276	1.28	82
12.6	14	267	1,22	78
6.2	20	291	1,28	82

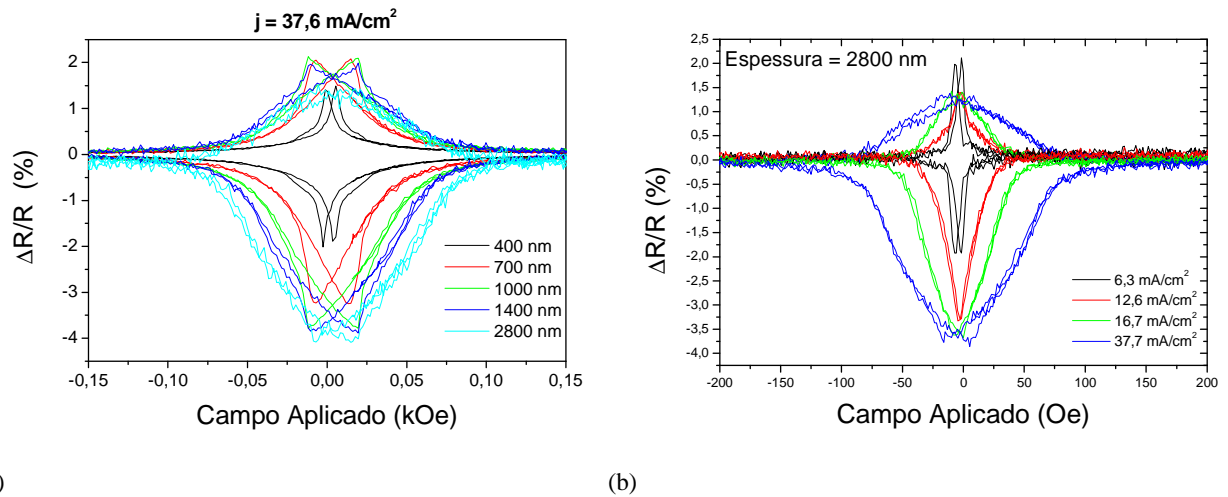
Tabela 6.2: Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer [58].

## Magnetorresistência Anisotrópica (AMR)

As curvas de AMR mostram uma excelente correlação com as curvas de histerese, conforme se vê no exemplo da Fig. 6.15. O resultado geral está mostrado na Figura 6.16 para: (a) filmes produzidos com a mesma densidade de corrente, em função da espessura; (b) filmes de mesma espessura, em função da densidade de corrente usada. Para altos valores de densidade de corrente, isto é, altas concentrações de Ni, o valor de  $\Delta R/R$  atinge um valor de saturação de 3,6 % (Fig. 6.17). Resultado que está de acordo com a literatura [28].

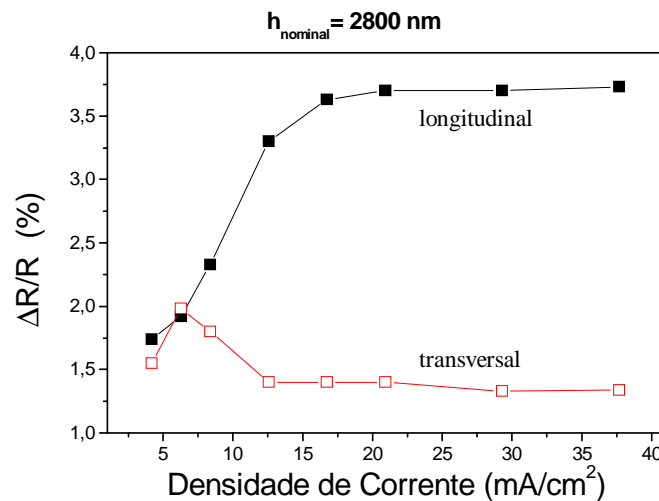


**Figura 6.15:** Comparação entre a curva de AMR e a histerese para uma amostra com 2800 nm de espessura, produzida com  $j = 37,6 \text{ mA/cm}^2$  (93 wt% de Ni).



**Figura 6.16:** Curvas de magnetorresistência anisotrópica, (a) em função da espessura para uma densidade de corrente de  $j = 37,6 \text{ mA/cm}^2$  (93 wt% de Ni) e em (b) em função da densidade de corrente para espessura de 2800 nm.

Nota-se também que as medidas de AMR explicitam detalhes do processo de magnetização que não aparecem na curva de histerese. Por exemplo, os picos de AMR do filme de 400 nm, na Fig. 6.16 (a), apresentam uma variação brusca, acompanhada de outra mais suave, que indica a existência de uma segunda fase magnética, mais dura. Ou seja, o filme de 400 nm já apresenta uma fase com magnetização fora do plano, embora a curva de histerese não a detecte.



**Figura 6.17:**  $\Delta R/R$  longitudinal e transversal, em função da densidade de corrente de deposição para uma espessura de 2800 nm.

#### 6.4 - Conclusões

- ✓ Filmes finos de NiFe foram produzidos com sucesso a partir de um eletrólito com a presença de sacarina.
- ✓ As amostras submetidas à microscopia eletrônica de varredura revelaram uma boa homogeneidade dos depósitos.
- ✓ Foi estabelecida a dependência entre a densidade de corrente de deposição e a composição do filme, bem como a eficiência do processo de eletrodeposição para cada um dos valores de densidade de corrente utilizados.
- ✓ Análises por difração de raios-x mostraram que há o desenvolvimento de uma textura na direção (111) como função da quantidade de níquel presente no filme.
- ✓ Imagens de AFM indicam que a coalescência ocorre somente por volta de 150 nm de espessura do depósito; a partir deste ponto a rugosidade superficial tem uma diminuição acentuada.
- ✓ A investigação por AGFM mostrou a presença de um eixo de magnetização fora do plano. As informações obtidas por espectroscopia Mössbauer confirmaram a presença de regiões onde o ângulo da magnetização está fora do plano.

## **Capítulo 7 – Eletrodeposição via Litografia de Nanoesferas**

### **7.1 Introdução**

A litografia por auto-ordenamento surgiu como um novo método capaz de gerar disposições periódicas em grande escala e baixo custo, gerando estruturas em duas ou três dimensões. Com esta técnica, o cristal resultante do auto-arranjo é usado como uma máscara para a deposição subsequente de metais, óxidos, polímeros, etc. As nanoestruturas fabricadas com o uso de máscaras coloidais dependem fundamentalmente do tipo de infiltração usado (evaporação, sputtering, eletrodeposição) e abrangem pontos, filmes porosos, ou cristais opalinos [61].

Nesta parte da dissertação serão abordados os princípios fundamentais da litografia por nanoesferas, o processo de fabricação das máscaras utilizadas neste trabalho, bem como, sua utilização aliada à eletrodeposição. Serão mostrados ainda os resultados obtidos envolvendo a EDLiN. Primeiramente, contudo, faremos um breve relato do desenvolvimento da técnica, justificando sua associação com a eletrodeposição.

### **7.2 EDLiN em nanoestruturação de materiais magnéticos**

O primeiro relato que fez uso sistemático de monocamadas de partículas coloidais para a fabricação de nanoestruturas foi publicado em 1981 por Fischer e Zingsheim [62]. Depois deste trabalho, os cristais coloidais passaram a ser usados extensamente como molde para a síntese de macroporos cerâmicos, metálicos e poliméricos, onde o maior interesse residia nas propriedades óticas e fotônicas dessas estruturas [61, 63]. O uso deste método de nanoestruturação em materiais magnéticos iniciou-se em 2000 [64].

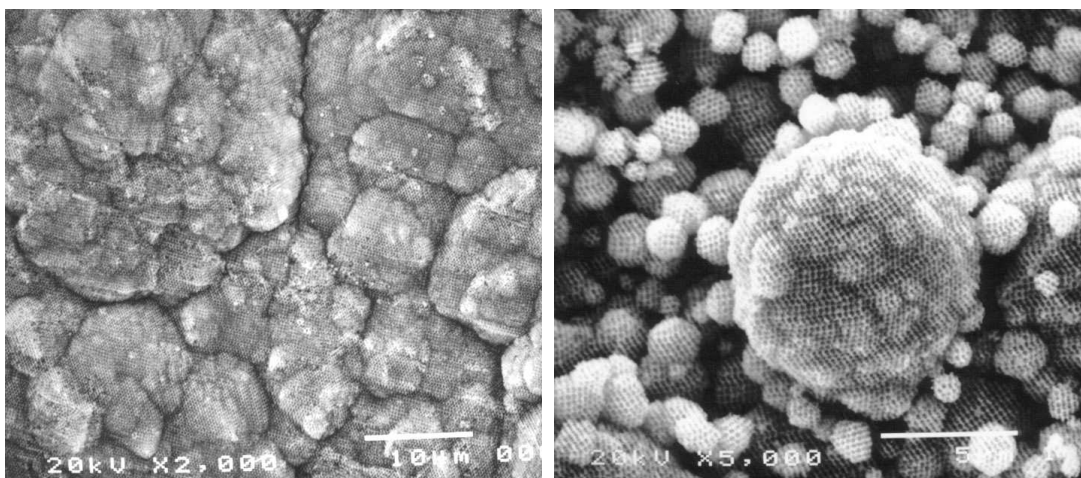
Yan et al. [64] descreveram o processo de infiltração de ligas magnéticas de NiCo e  $\text{Mo}_3\text{Co}_7$  nos interstícios de cristais coloidais tridimensionais de polimetilmetacrilato (PMMA), através do método sol-gel. Embora essas amostras apresentem estrutura macroporosa tridimensional, este método de infiltração apresenta muitas desvantagens. Primeiramente há a inevitável mudança nas dimensões da estrutura uma vez que os sais metálicos

precursores ocupam um volume maior do que a liga final. Em consequência o diâmetro final dos poros fica menor do que o das esferas poliméricas do molde usado para definir a estrutura. Há também um grande encolhimento do volume final (~ 30%), o que provoca rachaduras no material. Em segundo lugar, o método é restrito a metais cujos precursores são reduzidos facilmente. Finalmente o método não serve para preparação de filmes suportados e com espessura controlada [65].

Por outro lado, a deposição eletroquímica de materiais através dos moldes coloidais tem muitas vantagens. Podemos citar o fato de que o crescimento se dá a partir do substrato e com um alto grau de preenchimento dos interstícios. Como consequência, o tamanho final dos poros é idêntico ao da máscara e não há variação nas dimensões do filme após a remoção do molde. Permite ainda o controle da espessura em tempo real através do controle da carga depositada e é a única técnica que fornece informações sobre o processo de preenchimento, através do registro do transiente de corrente (potencial). Além disso, a técnica pode ser aplicada em uma grande quantidade de materiais incluindo metais [65-67], semicondutores [68, 69] e polímeros [69, 70].

Este método foi primeiramente descrito por Braun e Wiltzius [68] e foi adotado por vários grupos [65, 67, 69], além do nosso [37, 71]. Embora a eletrodeposição seja a mais promissora técnica de preenchimento, a aparente simplicidade do processo é enganosa. Isto porque o processo de difusão dos íons até o substrato é dificultado pela presença da máscara [72]. A maioria dos trabalhos citados acima utiliza substrato condutor, o que facilita o crescimento da estrutura porosa, mas impede a caracterização direta das propriedades de transporte. A obtenção de estruturas com espessura homogênea também não é tão simples como parece. Isto porque a taxa de crescimento do depósito é mais acentuada nas regiões de defeitos (contornos de grãos), ou rachaduras, resultando em estruturas com superfície extremamente irregular [73], como pode ser visto na Figura 7.1. Esse fato impede a correta correlação das propriedades magnéticas com a espessura.



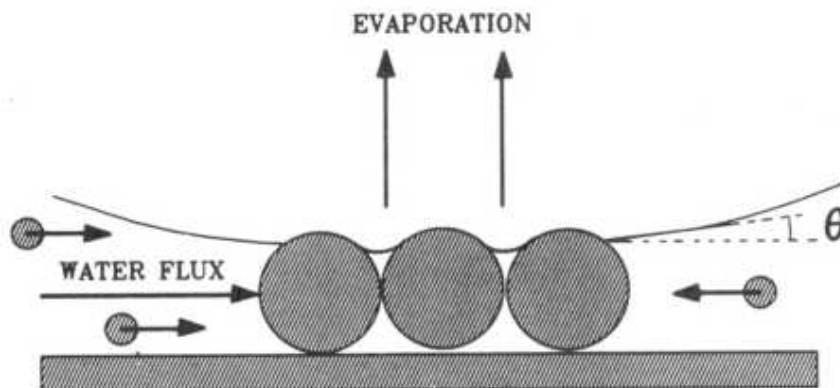


**Figura 7.1:** Frentes de crescimento irregular de paládio em cristais coloidais 3D utilizando substratos de ouro [73].

### 7.3 Mecanismos de ordenamento de suspensões coloidais

Um dos pontos chave para a preparação de cristais coloidais de boa qualidade e ordem em longo alcance, é entender os mecanismos básicos que promovem o auto-ordenamento. Denkov et al. [74, 75] exploraram de forma detalhada a influência de forças capilares como mecanismo de auto-ordenamento no processo de cristalização de uma solução coloidal de esferas monodispersas em substrato plano. Observaram que a cristalização 2-D começa quando o líquido que compõe a solução evapora deixando as partículas parcialmente imersas no solvente. A deformação da interface ar-líquido dá origem a forças capilares intensas entre as partículas.

O mecanismo de organização acontece em dois estágios. Primeiramente ocorre um processo de formação de núcleos no qual, esferas separadas por certa distância  $L$ , são atraídas por forças capilares originadas por: (1) diferença de pressão hidrostática entre a fase gasosa e o líquido; (2) tensão superficial relacionada com a curvatura do menisco do solvente.



**Figura 7.2:** Representação do processo de crescimento de núcleos devido ao fluxo convectivo gerado pela força de capilaridade [74].

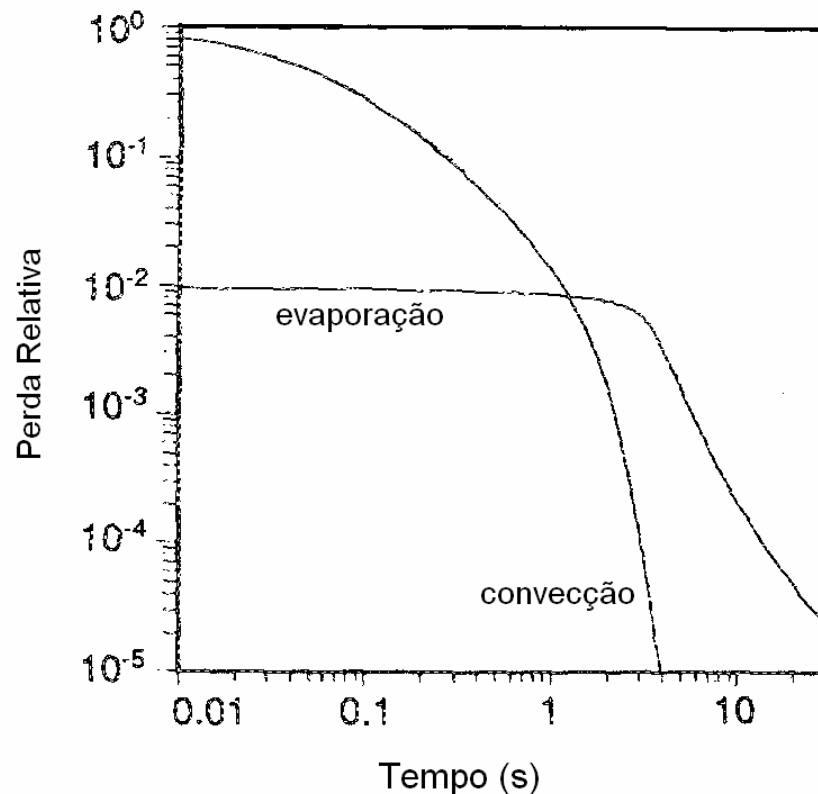
Após a formação dos núcleos, o crescimento do cristal ocorre através de um fluxo convectivo do solvente (Fig. 7.2), que atrai mais esferas na direção do núcleo. Esse fluxo convectivo é causado pela evaporação do líquido, que provoca um aumento da curvatura do menisco, aumentando a força de sucção da pressão capilar. Esse fluxo de líquido arrasta as partículas na direção do núcleo, onde são capturadas pela atração capilar. Desse modo mais esferas são agregadas ao núcleo ocasionando a formação do cristal.

Controlando-se a taxa de evaporação do líquido, pode-se controlar a velocidade do fluxo de partículas, sendo que o aumento da taxa de evaporação provoca um aumento na velocidade do fluxo; uma diminuição na taxa de evaporação ocasiona um decréscimo da velocidade do fluxo.

As máscaras utilizadas neste trabalho foram preparadas pela técnica de *spin-coating*, que consiste no uso de um disco giratório para promover a cristalização da solução coloidal em substrato plano, por centrifugação/evaporação. Neste caso, há um outro mecanismo envolvido, a perda de massa por convecção lateral. A descrição do processo total envolve uma competição entre os dois processos, convecção lateral e evaporação.

Bornside et al [76] propuseram um modelo unidimensional, baseado em princípios de conservação de massa e momento, para descrever a formação de

filmes poliméricos por spin-coating. Embora esse modelo não se adeque exatamente ao caso de uma solução aquosa coloidal, ele serve para dar uma idéia geral do processo. Um dos resultados apresentados diz respeito à taxa relativa de perdas por evaporação e por convecção e está representado no gráfico mostrado a seguir.



**Figura 7.3:** Perdas de massa no processo de *spin-coating*. Adaptado da referência [76].

Nos instantes iniciais do processo, a perda de material (massa + solvente) por convecção é predominante. Com o passar do tempo, a contribuição da convecção diminui e a evaporação passa a dominar até atingir um ponto a partir do qual cai abruptamente. Esta queda pode ser explicada pela existência de um perfil de concentração de solvente, que tende a zero muito rapidamente na superfície livre, pelo fato de ser a evaporação um fenômeno que ocorre predominantemente na interface com o ar. Isso cria uma película sólida que dificulta a evaporação do solvente que está na parte interna do filme.

Se essa película superficial se formar antes que o movimento convectivo nas camadas internas do filme tenha cessado, ocorrerá a ruptura do filme. Ou seja, para obter filmes de boa qualidade é necessário que a perda de massa por convecção cesse por completo antes da película sólida se formar, conforme exemplificado na Figura 7.3. Em outras palavras, é necessário que se controle com precisão as taxas de evaporação (através do controle da temperatura e umidade locais e volatilidade do solvente) e de convecção radial (através da velocidade de rotação do disco e viscosidade do solvente).

A equipe do LabSiN desenvolveu um processo próprio de fabricação de máscaras coloidais por spin-coating [37, 71]. Este processo é capaz de gerar um cristal bidimensional em questão de minutos, de forma reprodutível e em áreas da ordem de  $\text{cm}^2$ , podendo ser estendida a áreas maiores.

#### **7.4 Preparação dos cristais coloidais**

Utilizamos cristais coloidais bidimensionais (monocamadas) para produzir redes porosas magnéticas por eletrodeposição sobre silício. As esferas de poliestireno (PS) foram adquiridas da empresa MicroParticles GmbH e as etapas de preparação da mesma serão descritas a seguir:

A técnica de spin-coating exige que haja uma forte afinidade química entre a solução e o solvente, que garanta a retenção daquele no substrato durante o processo de rotação. Para trabalhar com soluções aquosas, é necessário que o substrato tenha caráter hidrofílico. O silício possui uma camada de óxido natural, que é hidrofílica, mas num grau insuficiente e não homogêneo. Para que se tenha uma superfície hidrofílica uniforme é necessário crescer uma camada controlada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) sobre o substrato, o que pode ser feito pelo processo químico descrito abaixo.

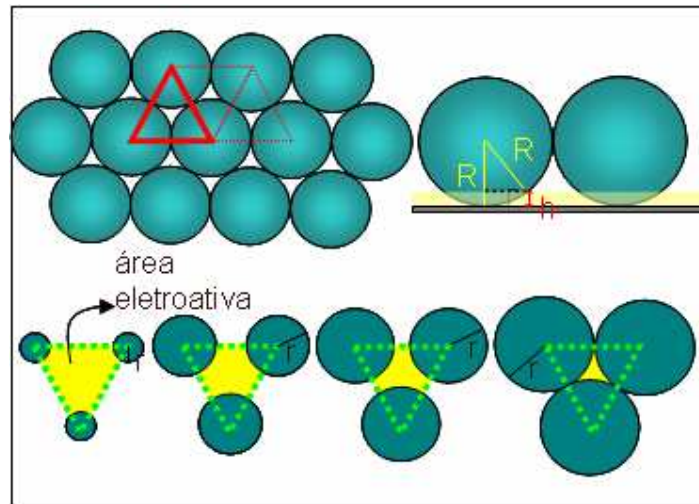
## 7.5 Cálculo da Espessura

A espessura do depósito é um dos parâmetros de controle no processo de eletrodeposição. É de suma importância que se consiga um bom controle da espessura depositada visto que as propriedades que pretendemos investigar apresentam forte correlação com esta.

Na eletrodeposição de filmes compactos, a área eletroativa  $S$  é constante e conhecida, e a espessura ou altura nominal do depósito  $h_{compacto}$  é facilmente determinada através da carga  $Q$  depositada, usando os valores conhecidos de densidade  $d$  e massa molar  $M$  do material, a carga elementar  $e$  e o número de Avogadro  $N_A$  (ver Eq. 4.1):

$$h_{compacto} = \frac{Q}{2e} \frac{M}{N_A} \frac{1}{Sd}. \quad 7.1$$

Uma das características da EDLiN, no entanto, é justamente a variação da área eletroativa em função da altura (espessura) do depósito, como ilustra a Figura 7.5.



**Figura 7.5:** Topo: Representação da cela unitária utilizada para o cálculo da espessura do depósito. Embaixo: evolução da seção reta da superfície do depósito (isto é, área eletroativa, em amarelo), à medida que a altura  $h$  do depósito (espessura) aumenta. Retirado da referência [71].

Ou seja:  $S = S(h)$ , sendo representada pela equação:

$$S_{ativa}(h) = \sqrt{3}R^2 - \frac{\pi}{2}(2Rh - h^2) \quad 7.2$$

A equação 7.2 é válida para arranjos hexagonais. Dividindo a equação 7.2 pelo fator  $R^2$  obtemos uma relação normalizada pelo raio e válido para qualquer tamanho de esfera desde que a simetria de ordenamento seja hexagonal.

$$\frac{S_{ativa}(h)}{R^2} = \frac{\pi}{2}\left(\frac{h}{R}\right)^2 - \pi\left(\frac{h}{R}\right) + \sqrt{3} \quad 7.3$$

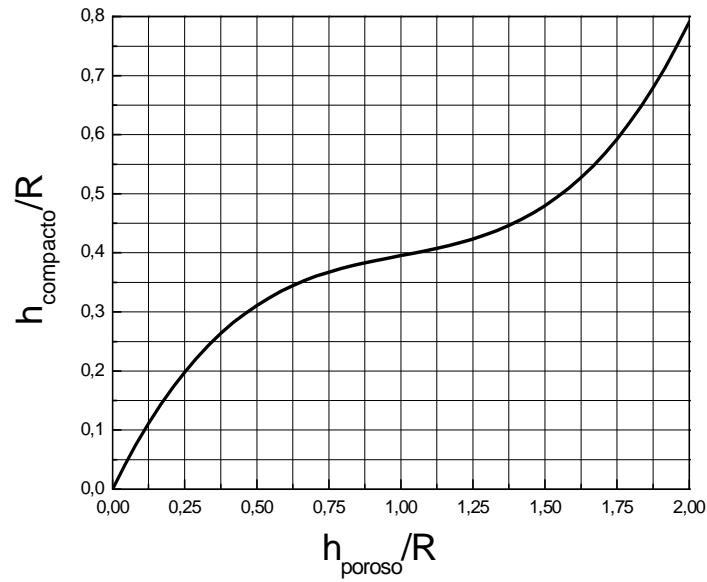
Para uma determinada carga  $Q$  eletrodepositada, correspondendo a um volume  $V$  de material, pode-se estabelecer uma relação entre a altura que esse depósito teria na forma estruturada,  $h_{poroso}$ , e sua altura, se o depósito fosse compacto,  $h_{compacto}$ .

$$V = \int_0^{h_{poroso}} S(h)dh = S \int_0^{h_{compacto}} dh \quad 7.4$$

A partir das equações 7.3 e 7.4, obtém-se a relação entre as alturas do depósito compacto hipotético e do depósito compacto nanoestruturado [71]:

$$\left(\frac{h_{compacto}}{R}\right) = \frac{\pi}{6\sqrt{3}}\left(\frac{h_{poroso}}{R}\right)^3 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\left(\frac{h_{poroso}}{R}\right)^2 + \left(\frac{h_{poroso}}{R}\right) \quad 7.5$$

Essa relação é bastante útil quando expressa em forma gráfica (Figura 7.6), pois nos permite determinar com facilidade a altura do depósito nanoestruturado a partir da carga nominal  $Q$  depositada (obtida da integração do transiente de corrente), usando a expressão 7.1.



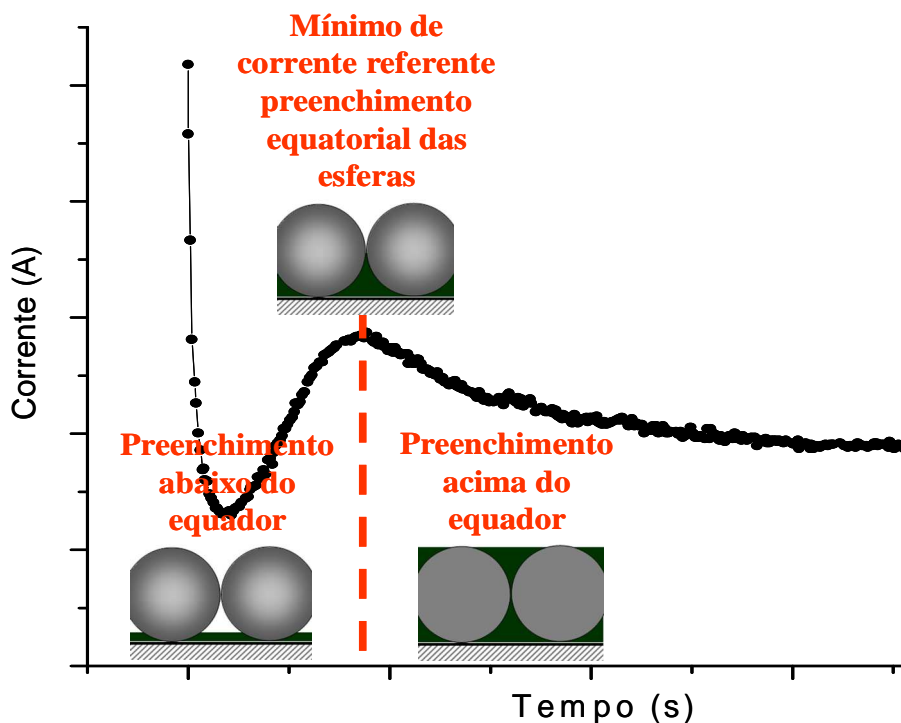
**Figura 7.6:** Relação entre as espessuras equivalentes de filmes compactos e porosos. Retirado da referência [71].

Por exemplo, para se atingir uma altura de 300 nm, em uma máscara formada por esferas de 600 nm de diâmetro ( $h_{\text{poroso}}/R = 1$ ), é necessário depositar o equivalente a um depósito compacto de 120 nm ( $h_{\text{compacto}}/R = 0,4$ ).

## 7.6 Eletrodeposição de Redes Porosas Metálicas

Apresentaremos a partir desta seção os resultados obtidos com a utilização da litografia de nanoesferas como molde na fabricação de redes ordenadas de cobalto e NiFe. Concentramo-nos na utilização de cristais bidimensionais (monocamadas) formados por esferas de poliestireno.

A variação periódica da área eletroativa do filme deve se refletir em uma variação periódica da corrente de deposição. Esse efeito já foi observado por vários autores, na eletrodeposição em substratos metálicos e usando máscaras tridimensionais [26, 67]. Em nosso caso, como estamos trabalhando com máscaras bidimensionais, esperávamos observar um único mínimo de corrente, no ponto em que a superfície do depósito atinge o ponto de menor área, isto é, no equador das esferas. A Figura 7.7 ilustra o comportamento esperado.



**Figura 7.7:** Esquema ilustrativo da variação de área durante a eletrodeposição utilizando máscaras coloidais. Retirado da referência [37].

Na prática, porém, o mínimo de corrente nem sempre era observado. A fim de identificar a origem desse comportamento errático, foi conduzido um



estudo sistemático onde buscamos correlacionar o transiente de corrente observado com a qualidade da máscara coloidal. Os resultados são mostrados na próxima seção.

#### **7.6.1 Influência da qualidade da máscara na curva de deposição**

O processo de formação da monocamada que consiste na máscara, é muito sensível à temperatura e umidade locais, parâmetros estes ainda de difícil controle no LabSiN. Este fato faz com que as máscaras tenham uma certa flutuação na qualidade mesmo mantendo-se os mesmos parâmetros de fabricação. A obtenção de uma máscara bidimensional perfeita, isto é, formada estritamente por uma monocamada de esferas em toda a área do substrato é muito difícil, pois implicaria em interromper o processo de spin-coating no momento exato entre o desaparecimento de resquícios de uma segunda camada e o início de ruptura da primeira camada. Dependendo dos parâmetros, esses dois momentos se superpõem, isto é, obtém-se uma amostra com regiões de 2 camadas e regiões com buracos. Na prática, o que fazemos é otimizar os parâmetros experimentais, de forma que não haja a superposição dos dois estados. Como é praticamente impossível atingir sempre o ponto ideal, privilegiamos a fabricação de monocamadas com uma pequena porcentagem da área coberta com a segunda camada de esferas. Amostras que apresentam áreas expostas de substrato (buracos) não nos interessam, porque o crescimento do depósito é privilegiado nessas regiões.

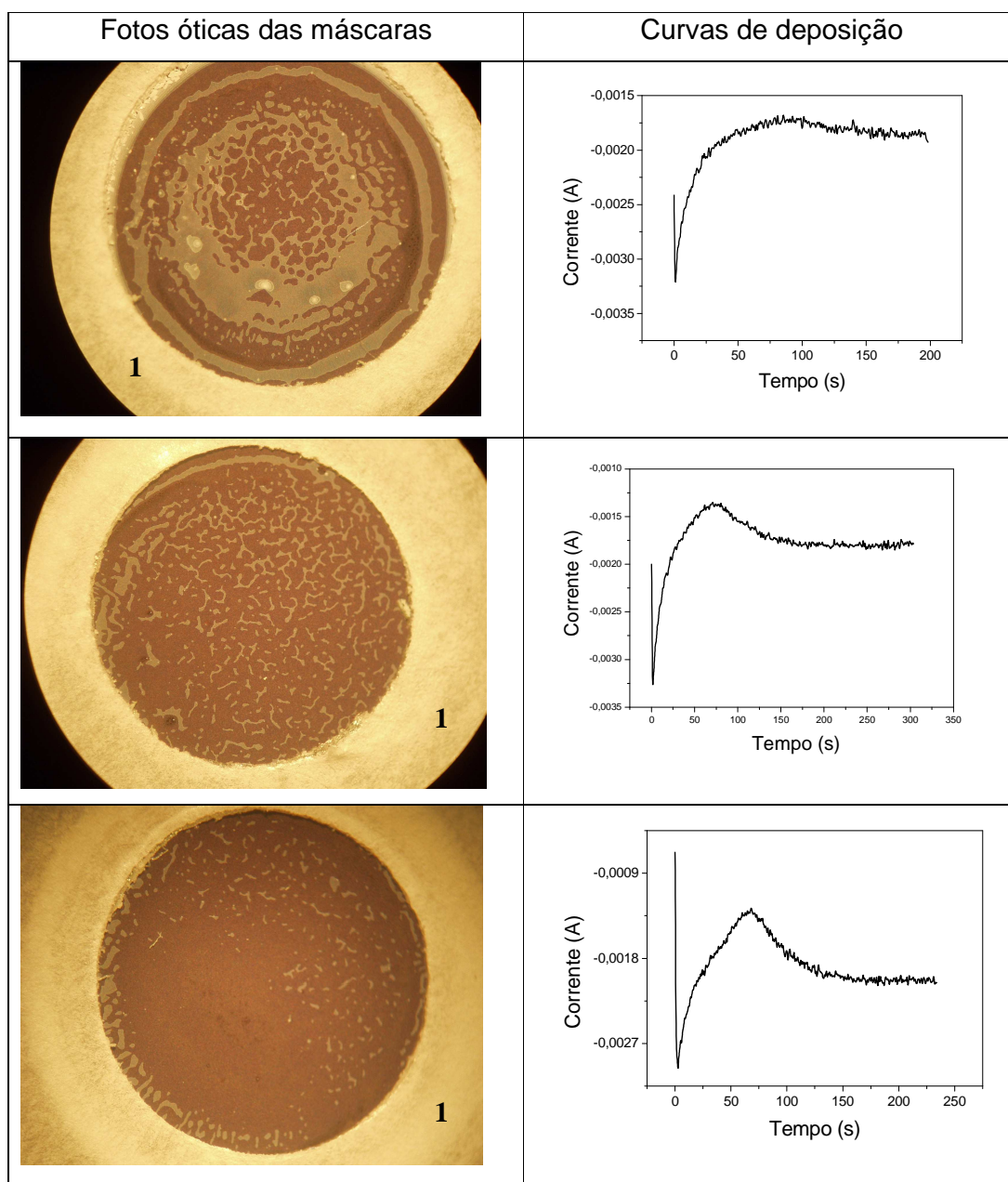
Para quantificar a influência da qualidade da máscara sobre a eletrodeposição, estas foram fotografadas através da lente de uma lupa com uma câmera digital comum. O diâmetro das esferas é de 600 nm. Foi escolhido este valor para o diâmetro, pois, por ser o maior disponível até então, facilitaria a avaliação visual, isto porque a diferença de altura entre as camadas produz um contraste de cores visível a olho nu.

Todos os resultados que se seguem são referentes à eletrodeposição potencioestática de cobalto, usando-se a solução CoCuCit (eletrólito 3 do Cap. 5).

Os resultados estão mostrados na Fig. 7.8: à esquerda estão as fotografias das máscaras; à direita, o transiente de corrente correspondente. A região marcada com o número 1 na Figura 7.8, indica a presença da fita dupla face utilizada para delimitar a área circular a ser eletrodepositada. Na parte interna está a máscara coloidal: as regiões de cor marrom consistem de uma camada e as regiões mais claras são “ilhas”, formadas pela presença de uma segunda camada de esferas.

Observamos que o mínimo de corrente se manifesta de maneira mais acentuada na amostra que apresenta a menor fração de área recoberta por ilhas de bicamadas. A interpretação possível é que, em uma amostra formada predominantemente por monocamada, a taxa de crescimento do depósito é uniforme, de modo que o depósito como um todo atinge a altura de menor área eletroativa simultaneamente, refletindo-se num mínimo bem pronunciado na corrente global. Nas regiões de bicamada, por outro lado, a difusão dos íons de cobalto até o substrato é mais lenta, resultando em uma corrente local menor e crescimento mais lento. Quando a área de bicamada é comparável à área de monocamada, como na primeira figura, as diferentes zonas de crescimento não atingem o ponto de mínima corrente ao mesmo tempo e este fica difuso ou desaparece.

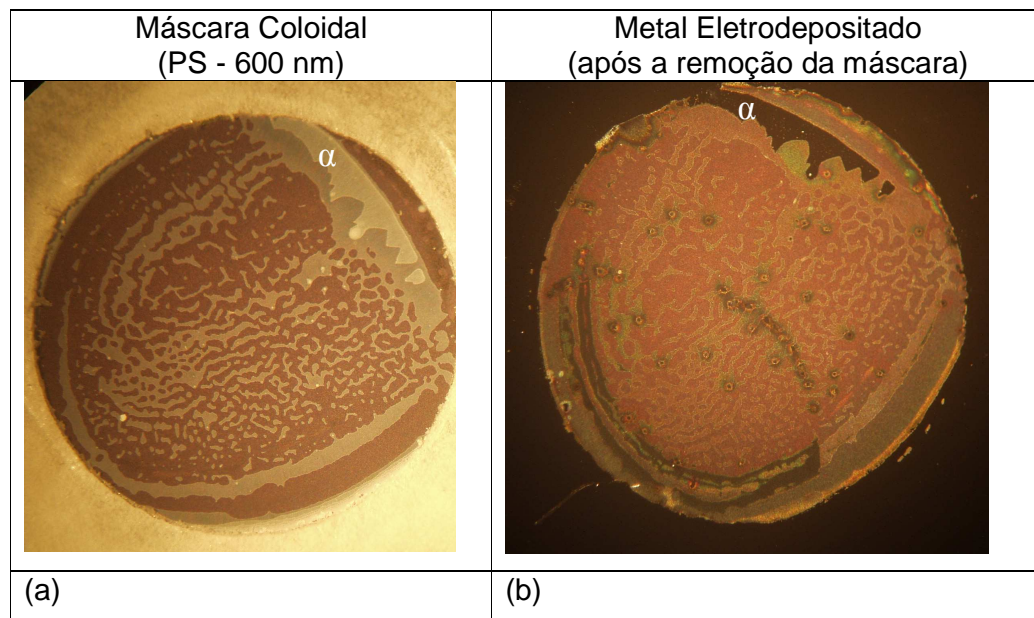
Esta interpretação é coerente com dados da literatura. Newton et al [72] determinaram, em 2004, que o coeficiente de difusão efetivo de íons de rutênio ou ferro, em eletrodos porosos espessos, cai para 8% de seu valor no volume da solução. Através de simulações, os mesmos autores determinaram que o coeficiente de difusão efetivo, para o caso de uma monocamada de esferas, cai para 20% de seu valor *bulk*.



**Figura 7.8:** Comparação entre a qualidade das máscaras (esquerda) e o transiente de corrente (direita).

Resultado para sustentar tal hipótese é mostrado a seguir. Na Figura 7.9 tem-se uma máscara fotografada como descrito acima (a), em seguida foi utilizada para a eletrodeposição de um filme de cobalto. Findada a eletrodeposição, removeu-se a máscara polimérica; a foto (b) mostra o filme metálico obtido. Podemos observar claramente que o padrão antes relacionado com a presença da ilhas ainda é distinguível, o que significa que o crescimento do depósito metálico nessa região ocorreu de forma distinta. A região marcada

com um ( $\alpha$ ), destaca uma área que pode ser facilmente identificada na fig (b) e que não foi preenchida por metal.

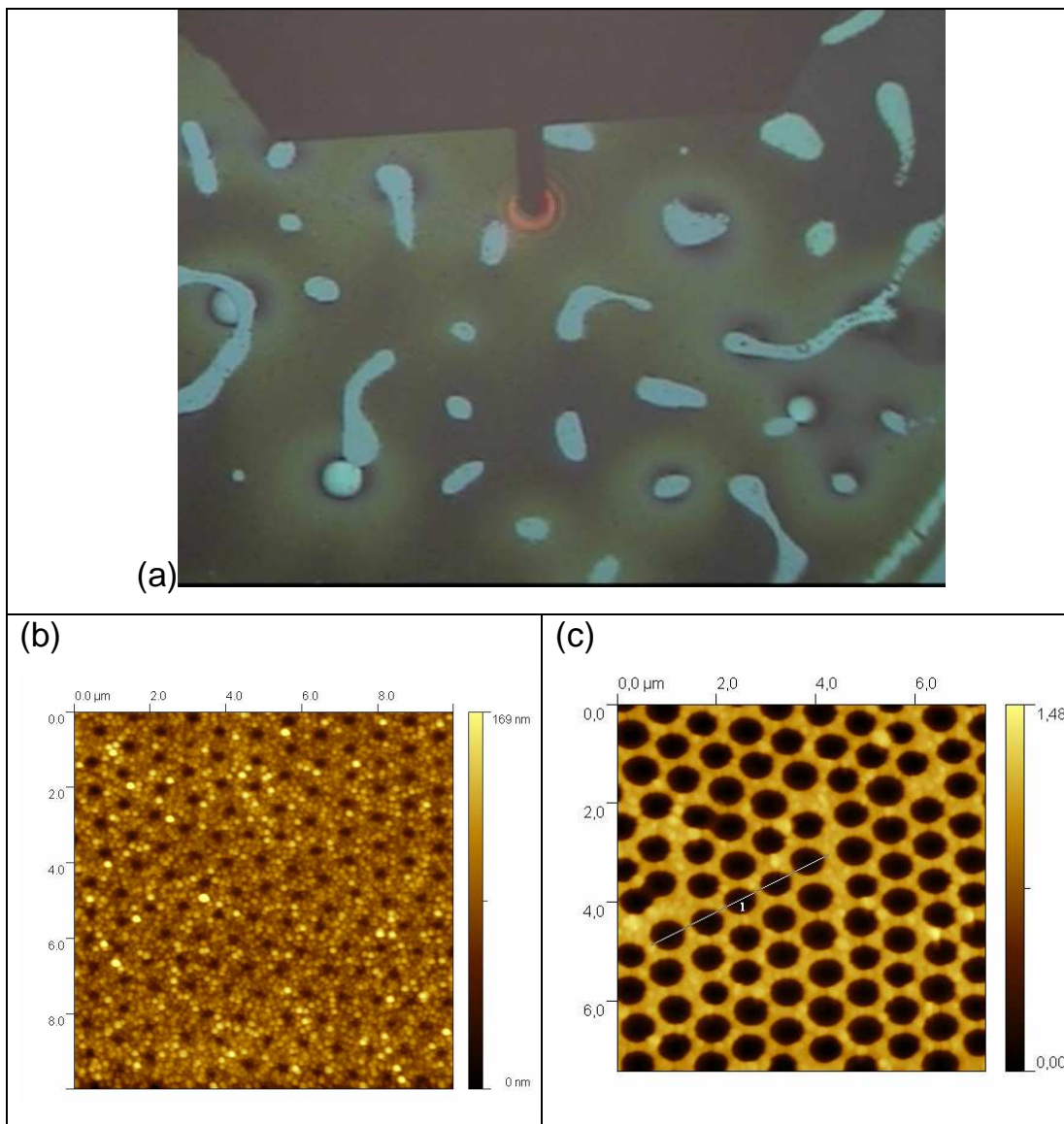


**Figura 7.9:** Em (a) Foto da máscara utilizada, (b) rede porosa de cobalto eletrodepositada, após a remoção da máscara coloidal.

### 7.6.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 7.10 comprova a hipótese aventada acima através de medidas de AFM. Em (a) vê-se a imagem de microscopia ótica de uma amostra de cobalto eletrodepositada em máscara predominantemente bidimensional (área marrom), mas que continha pequenas regiões de bicamada (zonas azuis). A microscopia de força atômica mostra que as regiões escuras (Fig. 7.10c) são constituídas de uma rede com poros grandes e próximos, o que indica que o depósito atingiu uma espessura  $h$  da ordem do raio das esferas. A micrografia obtida na região azul (Fig. 7.10b), por outro lado, mostra uma superfície rugosa e com poros pequenos e espaçados, indicando que o filme, nessa região é bem mais fino. Essas medidas são recentes e foram realizadas pelo grupo do Prof. Antonio Azevedo da Costa, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

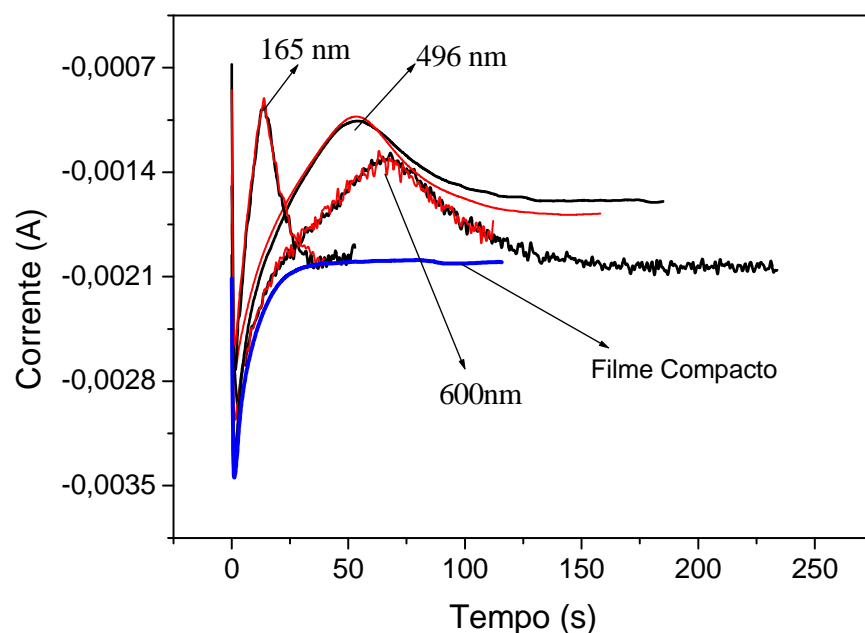
Considerando-se que as propriedades magnéticas de redes porosas produzidas por LiN dependem sensivelmente da espessura do filme, os resultados mostrados nesta seção mostram de forma clara que a qualidade da máscara é de extrema importância para a obtenção de filmes com espessura homogênea e propriedades magnéticas controladas.



**Figura 7.10:** (a) Micrografia por microscópio ótico, (b) AFM em uma região de “ilha” (regiões claras em (a)) e (c) AFM na região marrom.

A partir do momento em que começamos a controlar com maior rigor a qualidade das máscaras, passamos a obter uma excelente reprodutibilidade nos transientes de corrente, conforme mostrado na Figura 7.11: as curvas em

negro e vermelho correspondem à eletrodeposições obtidas em máscaras distintas. Observa-se a excelente superposição obtida em pelo menos dois tipos de redes, 165 e 600 nm. Observa-se também que para estas redes o patamar de corrente de saturação é o mesmo que o obtido para amostras compactas (curva azul). Nota-se que a reprodutibilidade nas redes de 496 nm não é tão perfeita e o patamar não coincide com os demais. Isso se deve, mais uma vez à qualidade das máscaras. As de 496 nm, por terem sido as primeiras a serem fabricadas, não tinham um controle de qualidade tão rigoroso.



**Figura 7. 11:** Curvas de deposição obtidas para três diâmetros de esferas utilizados na EDLiN.

### 7.6.3 Fator de preenchimento

Considerando-se a boa reprodutibilidade nos transientes e supondo que o mínimo de corrente corresponde ao ponto onde o depósito atinge a altura  $h = R$  ( $R \equiv$  raio da esfera), pudemos determinar a eficiência do processo de deposição, que corresponde, em geral, à relação:

$$efic = \frac{Q_{real}}{Q_{nom}} = \frac{altura\ medida}{altura\ nominal},$$

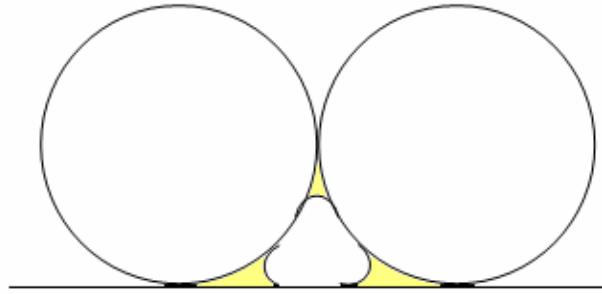
onde a altura medida é determinada experimentalmente (por RBS, perfilometria, etc...), e a altura nominal é determinada pela integral do transiente de corrente.

No caso de redes porosas, consideramos que o ponto de mínimo no transiente de corrente é a evidência experimental de que o depósito atingiu a altura  $h = R$ . Nesse caso a eficiência é dada por:

$$efic = \frac{volume\ geométrico}{volume\ nominal},$$

onde o volume geométrico se refere ao volume intersticial disponível para preenchimento, e o volume nominal é obtido da integral do transiente de corrente até o ponto de mínimo.

Os resultados são mostrados na Tabela 7.1. Observa-se que são obtidos valores de eficiência superiores aos obtidos na eletrodeposição de filmes compactos, ultrapassando inclusive, para as redes com poros de 165 nm, o valor de 100%! A única explicação plausível é que o volume preenchido é menor que o disponível, seja pela presença de vazios entre os grãos cristalinos ou por um efeito de menisco. Consideramos a última hipótese a mais provável, uma vez que tanto as esferas de poliestireno como o substrato de silício possuem superfícies hidrofóbicas, que propiciariam a formação de meniscos nas interfaces esfera/esfera ou esfera/silício. Além disso, esse efeito seria proporcionalmente maior na rede de 165 nm.



**Figura 7.12:** Representação do efeito de menisco entre esfera/substrato e esfera/esfera.

A Figura 7.12 ilustra o efeito provocado pelo menisco, num corte perpendicular ao substrato. As áreas marcadas em amarelo representam a região não preenchida pelo depósito metálico.

Supondo essa hipótese verdadeira, pode-se calcular o fator de preenchimento dos interstícios, FP:

$$FP = \frac{\text{volume nominal}}{\text{volume geometrico}} \times \text{efic},$$

onde assume-se, como eficiência, o valor determinado em filmes compactos (75%). Os valores de FP estão mostrados na Tabela 7.1.

Ø	Eficiência	Fator de preenchimento
165 nm	116 %	65 %
496 nm	94 %	80 %
600 nm	79 %	95 %
filme compacto	75 %	

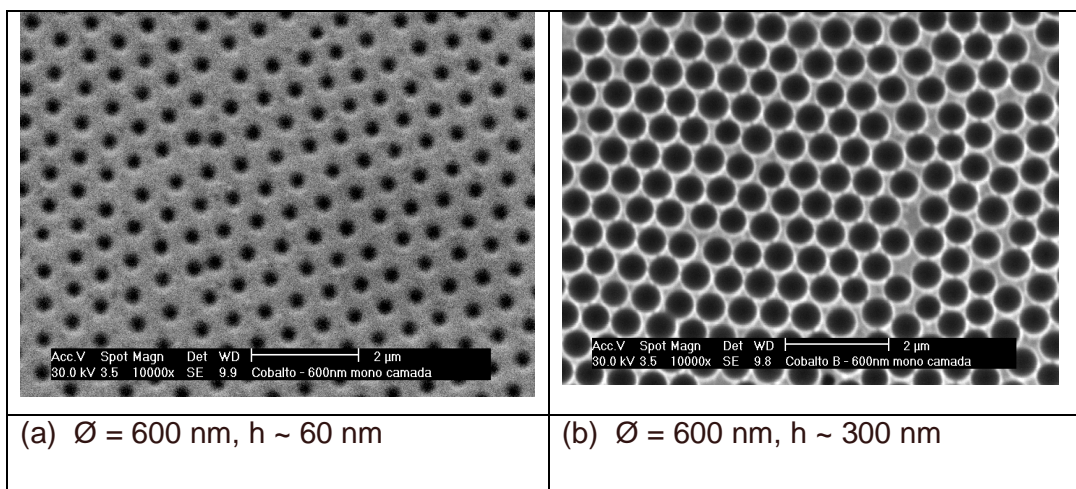
Tabela 7.1:



A comprovação dessa hipótese depende de medidas do tamanho de poro nos instantes iniciais da deposição, para redes porosas de diferentes diâmetros, e fica como sugestão para trabalhos futuros.

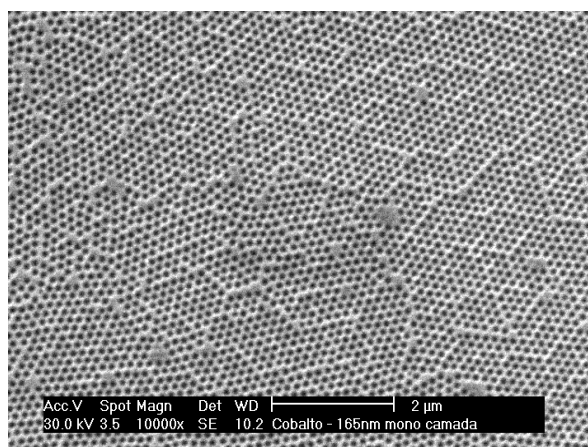
## 7.7 Redes porosas de cobalto

Nesta seção apresentamos micrografias MEV de filmes porosos de cobalto, obtidos com o eletrólito CoCuCit.. A Figura 7.13 mostra dois filmes de cobalto depositados sobre máscaras de esferas com 600 nm de diâmetro, onde é possível constatar a variação da área eletroativa, que dá origem à nanoestruturação na direção normal ao plano do filme. A Figura 7.13 (a) mostra uma imagem de um filme com aproximadamente 60 nm de espessura. A área eletroativa nesse filme é maior que na Figura 7.13 (b) com espessura aproximada de 300 nm. A condição (b) corresponde ao menor valor de corrente na curva de deposição (Figura 7.11), uma vez que a área de superfície do filme é mínima.

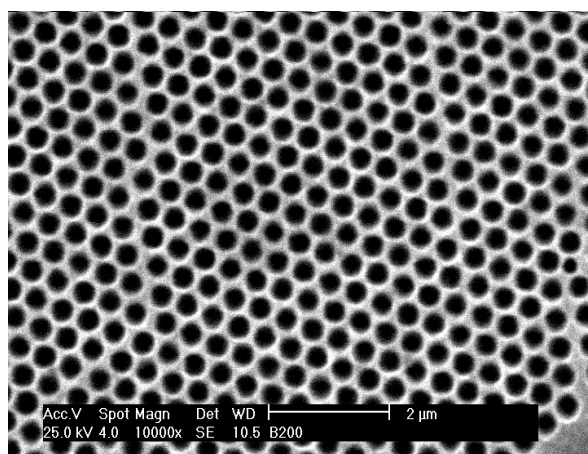


**Figura 7.13:** Imagens de MEV para dois filmes eletrodepositados com espessuras diferentes.

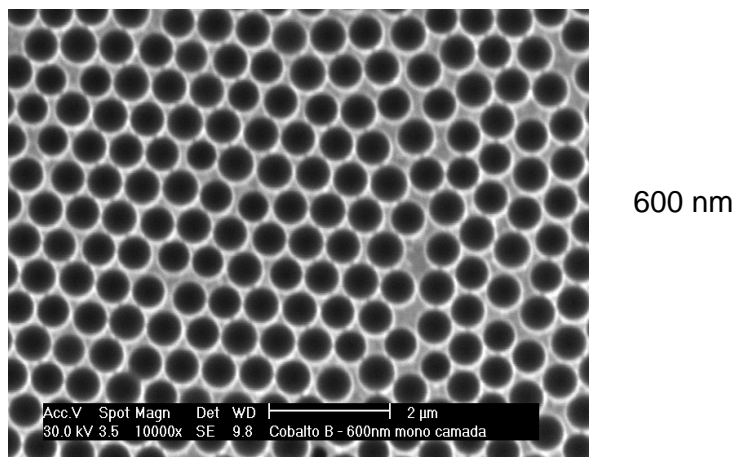
Apresentamos na Figura 7.14 três imagens de MEV feitas sobre filmes de cobalto preparados com máscaras de diferentes diâmetros. Todas as imagens têm a mesma ampliação e a espessura dos filmes está próxima ao equador das esferas que foram utilizadas como molde. Na primeira imagem temos um filme de cobalto eletrodepositado sobre esferas de 165 nm. Na segunda foram utilizadas como molde esferas de 496 nm e na última, esferas de 600 nm.



165 nm

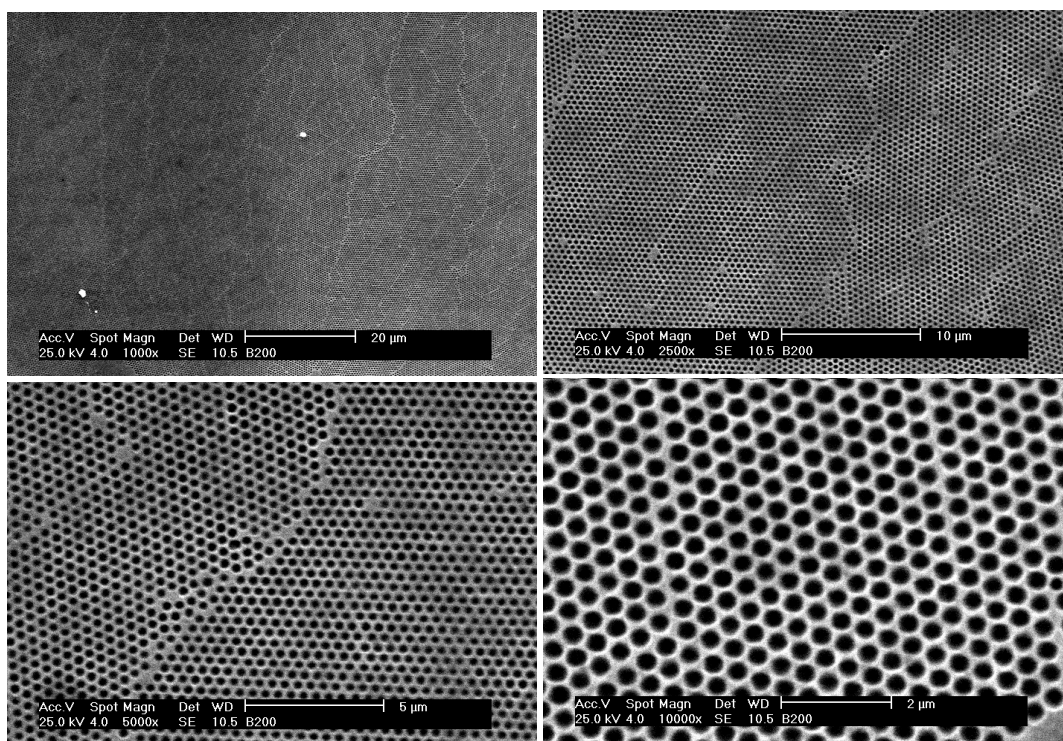


496 nm



**Fig.7.14:** MEV de cobalto eletrodepositado nas máscaras coloidais.

A Figura 7.15 mostra diferentes ampliações de uma rede porosa de cobalto, para demonstrar que a nanoestruturação do filme ocorreu de forma homogênea, ao longo de uma grande área, da ordem de  $70 \times 100 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 7.15:** Micrografias das redes porosas de cobalto ( $\Phi = 496 \text{ nm}$ ).

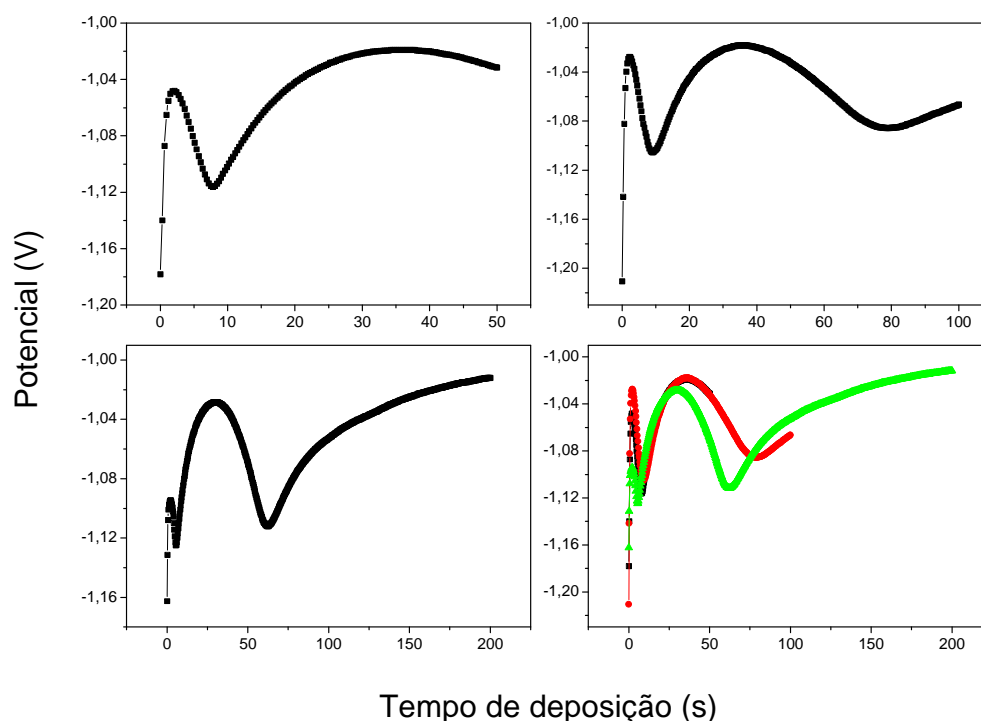
## 7.8 Redes porosas de NiFe

No Capítulo 6 apresentamos o mapeamento dos parâmetros para a eletrodeposição de filmes finos compactos da liga NiFe a partir de uma única solução eletrolítica contendo íons dos dois metais, de forma a permitir variações predeterminadas de composição. Para isso utilizou-se um eletrólito contendo 0,03 M ( $\text{FeSO}_4$ ), 0,70 M ( $\text{NiSO}_4$ ), 0,02 M ( $\text{NiCl}_2$ ), 0,016 M (SACARINA) 0,40 M ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). As redes porosas de NiFe foram também produzidas a partir desse eletrólito.

A produção e caracterização de redes porosas de NiFe foi prejudicada por motivos operacionais do LabSiN (quebra da fonte de corrente e falta de solução coloidal para confecção das máscaras), além do grande período em que o microscópio eletrônico de varredura permaneceu inoperante. Devido à escassez de dados, não será possível apresentar uma caracterização tão detalhada como no caso das redes de cobalto.

As amostras foram eletrodepositadas pelo método galvanostático sobre o substrato acrescido da máscara coloidal bidimensional. Utilizou-se um único valor de corrente de deposição,  $i_{\text{dep}} = 1,76 \text{ mA}$ , que corresponde a uma densidade de corrente macroscópica de  $6,2 \text{ mA/cm}^2$ . Já havia sido determinado anteriormente que, para as dimensões utilizadas, este valor de densidade de corrente produz filmes com composição aproximada de 80% Ni e 20% Fe.

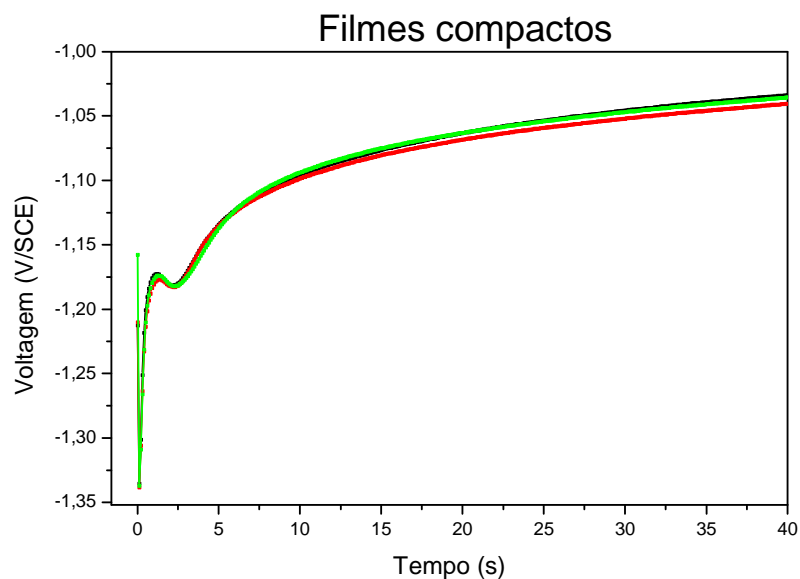
Os transientes de voltagem obtidos pela eletrodeposição de NiFe nas máscaras coloidais são mostrados na Figura 7.16.



**Figura 7.16:** Transientes de voltagem obtidos para a eletrodeposição de NiFe através das máscaras coloidais (diâmetro de 496 nm).

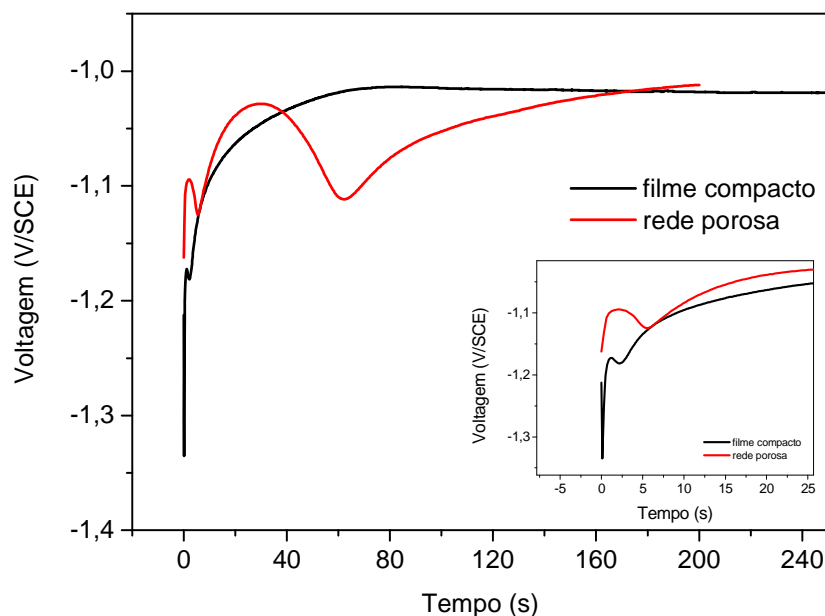
Para a compreensão dos transientes é importante lembrar que, em se tratando de deposições galvanostáticas, a variação da área eletroativa durante o crescimento do depósito força o sistema a ajustar o potencial aplicado, a fim de que o nível de corrente se mantenha constante. Assim sendo, quando o depósito atinge o equador das esferas, onde a área eletroativa é mínima, deve-se observar um máximo no potencial aplicado.

O primeiro valor de máximo no transiente, no entanto, é uma característica do eletrólito, como pode ser visto na Figura 7.17, que apresenta as curvas de deposição para filmes compactos produzidos em condições semelhantes.



**Figura 7. 17:** Curvas de deposição obtidas na eletrodeposição de três filmes compactos de NiFe.

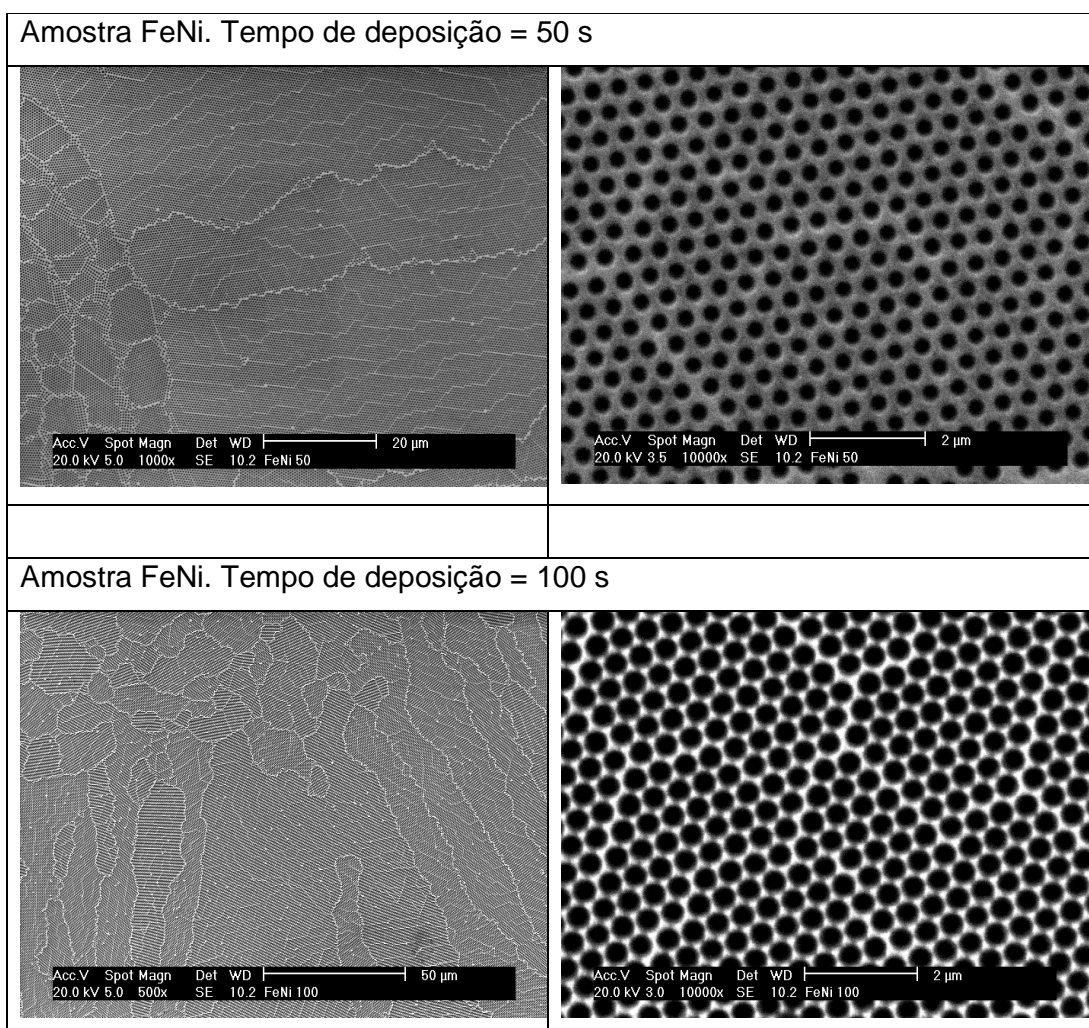
Na Figura 7.18 comparam-se os transientes na condição compacta e porosa, para mostrar que o primeiro máximo é comum aos dois transientes, embora não haja concordância quantitativa. As duas curvas foram obtidas em datas diferentes e por isso não sabemos se essa discordância é intrínseca ou se é causada por condições experimentais diversas. Isso deverá ser esclarecido em trabalhos futuros. De qualquer forma, fica claro que o máximo de voltagem associado ao ponto de menor área é o segundo, localizado entre 50 e 100 segundos de deposição.



**Figura 7.18:** Voltagem em função do tempo para filmes compactos (curva negra) e porosa (curva vermelha).

Outro ponto importante a ser observado, na Fig. 7.16, é que a reprodutibilidade das curvas não está boa. Isso se deve, mais uma vez à qualidade das máscaras de 496 nm: na época de sua fabricação não tínhamos ainda um controle de qualidade tão rigoroso.

Finalmente, ainda na Fig. 7.16, observa-se que, durante o processo de deposição, o potencial oscila entre -1.10 V e - 1.01 V. Conforme determinado no Capítulo 6, as ligas de NiFe eletrodepositadas apresentam uma dependência da composição com a densidade de corrente de deposição (Figuras 6.2 e 6.4), sendo que neste intervalo, a composição passa de 13 % de Fe na condição de máximo para 22 % na região de saturação. Ou seja, a variação da área eletroativa no sistema nanoestruturado induz um gradiente não-monotônico de concentração ao longo da espessura da amostra.



**Figura 7.19:** Micrografias de redes porosas de NiFe ( $\Phi = 600$  nm).

A Figura 7.19 exibe micrografias MEV das redes porosas de NiFe obtidas. Nas micrografias com baixa ampliação é possível observar os contornos de grãos, isto porque o ordenamento das esferas na máscara coloidal não é um ordenamento de monocristal e sim policristalina. Os contornos de grão separam regiões ordenadas com orientações diferentes.



## Capítulo 8 – Magnetorresistência anisotrópica em redes porosas

### 8.1 Introdução

Apresentamos neste capítulo as medidas de MR, realizadas a temperatura ambiente, em redes porosas de FeNi e de Co. Utilizamos o método de quatro pontas em linha. Os resultados de AMR serão apresentados na forma de  $\Delta R(H) = R(H) - R(H_{max})$ .

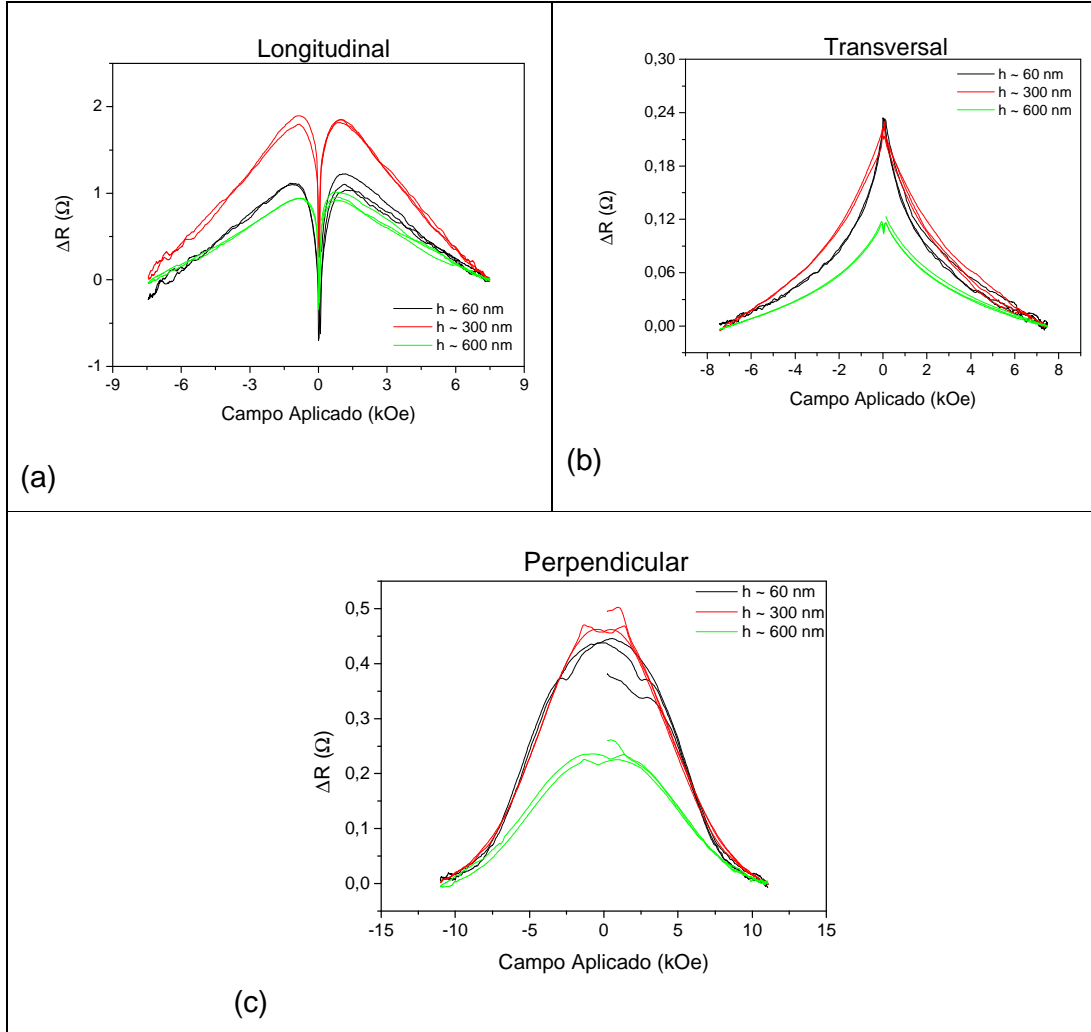
Conforme mencionado no Capítulo 2, as medidas de magnetorresistência dependem fortemente da configuração de domínios, a qual, no estado desmagnetizado, não é única. Além disso, a configuração de domínios depende também da história magnética da amostra [28, 77]. A fim de obter reprodutibilidade nas medidas, estabelecemos uma ordem padrão de tomada de dados, em três configurações distintas:

- 1 - Configuração **longitudinal** ( $\parallel$ ): campo no plano da amostra e paralelo à corrente.
- 2 - Configuração **transversal** ( $\perp$ ): campo no plano da amostra e transversal à direção da corrente.
- 3 - Configuração **perpendicular** ( $\perp$ ): o campo aplicado é normal à superfície, enquanto a corrente é aplicada no plano da amostra.

### 8.2 AMR em redes porosas de NiFe

As medidas de AMR em redes porosas de NiFe, preparadas com máscaras com diâmetro de 600 nm serão apresentadas a seguir. Devido à falta da matéria prima para confecção de máscaras com diâmetros diferentes, estas são as únicas amostras caracterizadas por AMR. As redes porosas medidas têm espessuras aproximadas de 60 nm, 300 nm e 600 nm.

Na Figura 8.1 é mostrada a variação da resistência para as três amostras como função da espessura, nas três configurações de medida.



**Figura 8.1:** Curvas de magnetorresistência para as redes de NiFe ( $d = 600$  nm).

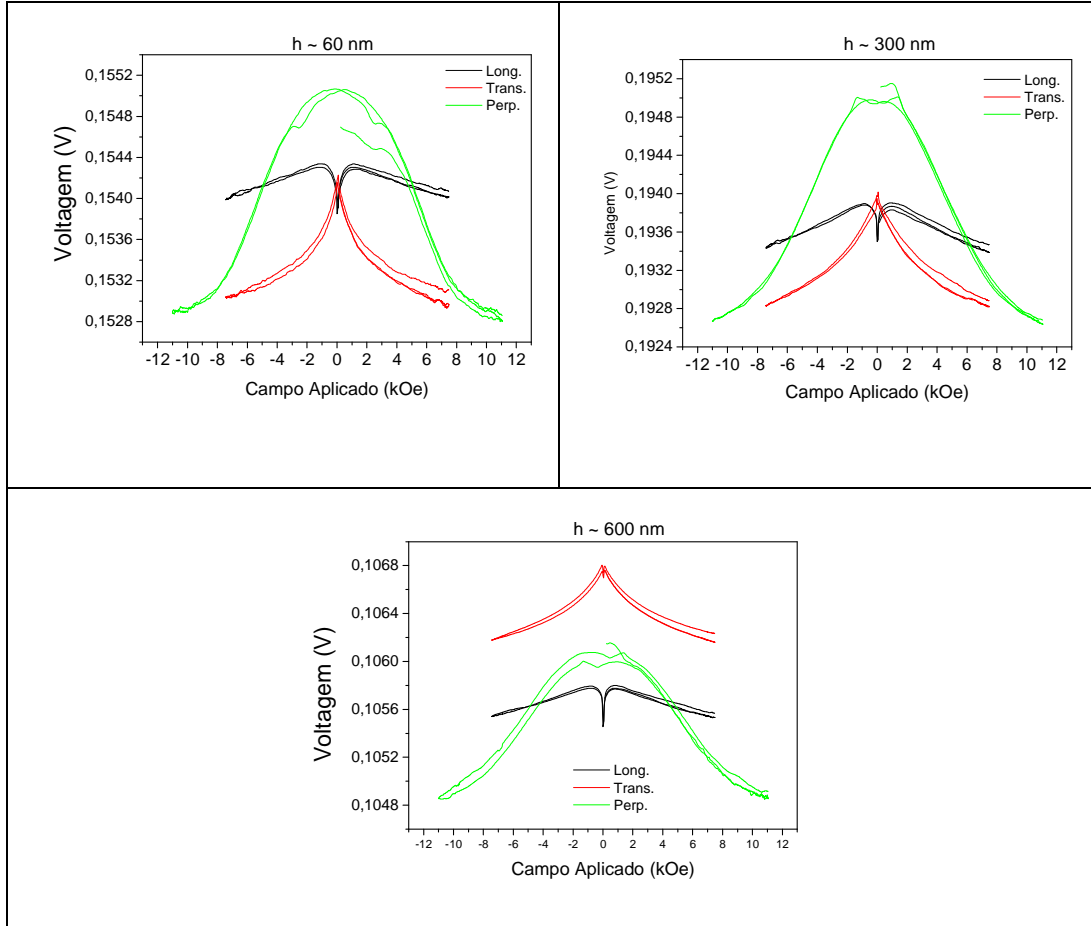
Nas configurações longitudinal e transversal observam-se algumas características em comum: (i) em baixos campos surgem picos típicos de AMR em filmes planos, isto é, picos para cima (baixo) na configuração transversal (longitudinal); (ii) em altos campos surge uma MR negativa, aparentemente ainda longe de atingir a saturação, mesmo em 7 kOe, e que é provocada pela rotação forçada da magnetização, como será discutido em maior detalhe adiante. Na configuração perpendicular, onde se pode atingir campos mais altos, observa-se que a componente negativa de MR mostra uma tendência à

saturação em 10 kOe. Em baixos campos, a curva de MR mostra uma estrutura bastante complexa. Valores de campo coercivo obtidos a partir da posição dos picos de MR na configuração longitudinal, atingem um máximo de 40 Oe, para a amostra de 60 nm, ficando em torno de 20 Oe nas restantes. Em filmes compactos de NiFe o campo coercivo fica em torno de 7 Oe.

Na Figura 8.2 as mesmas curvas são apresentadas simultaneamente e na forma original  $R(H)$ , para mostrar a posição relativa entre elas.

Para as redes de 60 e 300 nm, as curvas de  $R_{//}$  e  $R_{\perp}$  mostram a correlação usual, isto é,  $R_{//} > R_{\perp}$ . Para a rede de 600 nm, por outro lado, a relação entre as curvas se inverte, o que talvez tenha que ser investigado mais a fundo no futuro.

A maior variação com campo é observada em  $R_{\square}$ , cerca de 1,5 a 1,6 vezes maior que  $\Delta R_{\perp}$ , para as redes de 60 e 300 nm. Esse valor elevado de  $\Delta R_{\square}$  é conhecido, na literatura, como efeito geométrico de forma (“geometrical-size effect”, GSE). Embora não seja ainda plenamente compreendido [77-79], suspeita-se que esteja relacionado com efeitos de textura.

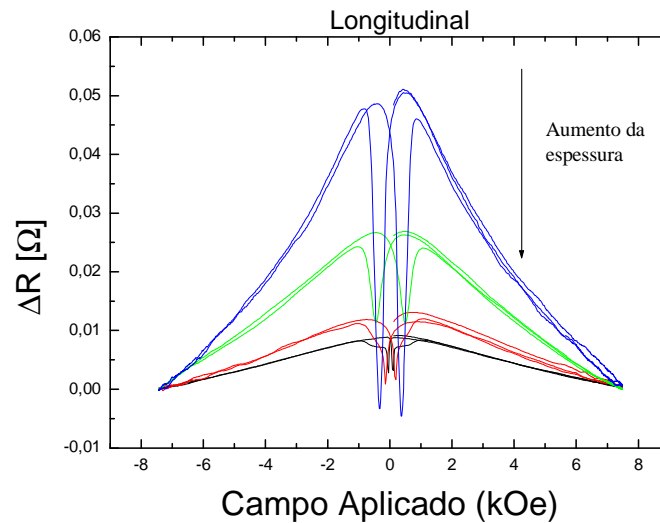


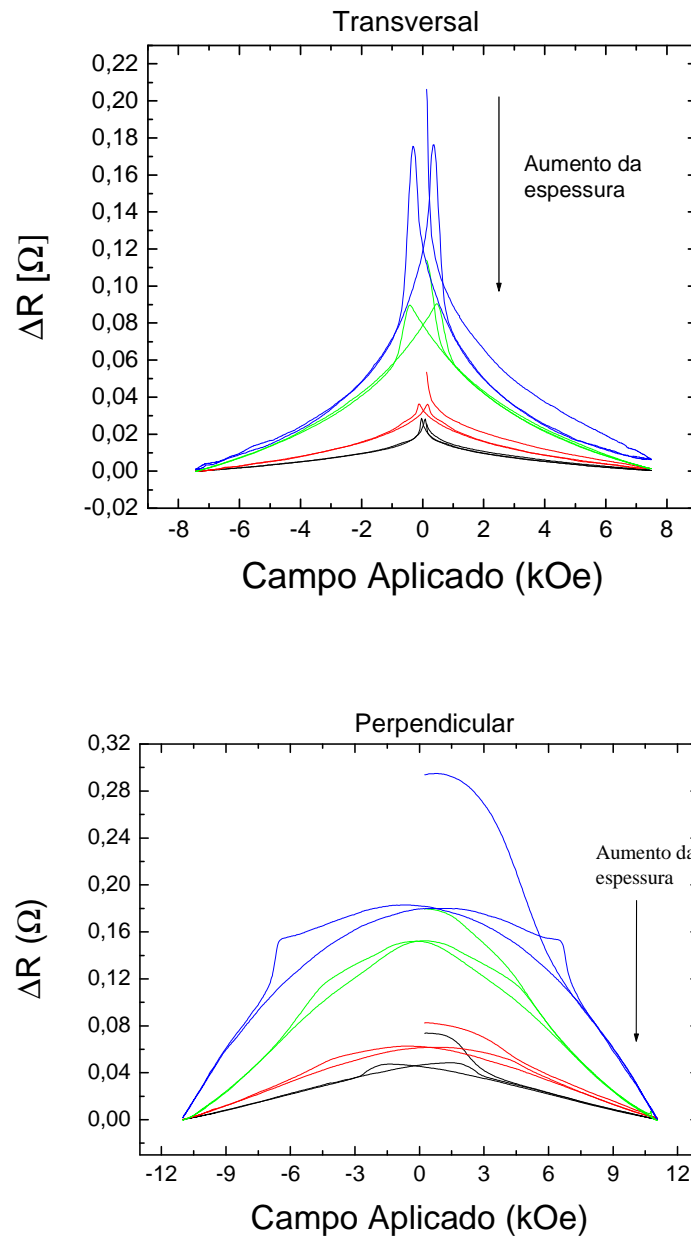
**Figura 8.2:** Curvas obtidas nas três configurações de medida para (a) amostra com ~60 nm de espessura, (b) amostra com ~300 nm de espessura e (c) amostra com ~600 nm de espessura.

### 8.3 AMR em redes porosas de Co

Apresentamos a seguir os resultados acerca das propriedades magnéticas de redes porosas de Co para três tamanhos de poros (165, 496 e 600 nm) e nas três configurações de medida (longitudinal //, transversal  $\perp$  e perpendicular  $\blacksquare$ ). Em cada gráfico, as cores representam diferentes espessuras para redes de mesmo tamanho e configuração de medida. As espessuras dos filmes não serão especificadas, pois não temos certeza sobre elas. Podemos afirmar, unicamente, que as curvas azuis e verdes referem-se a filmes com espessura  $t < R$ .

Redes com poros de 165 nm nas três configurações de medida



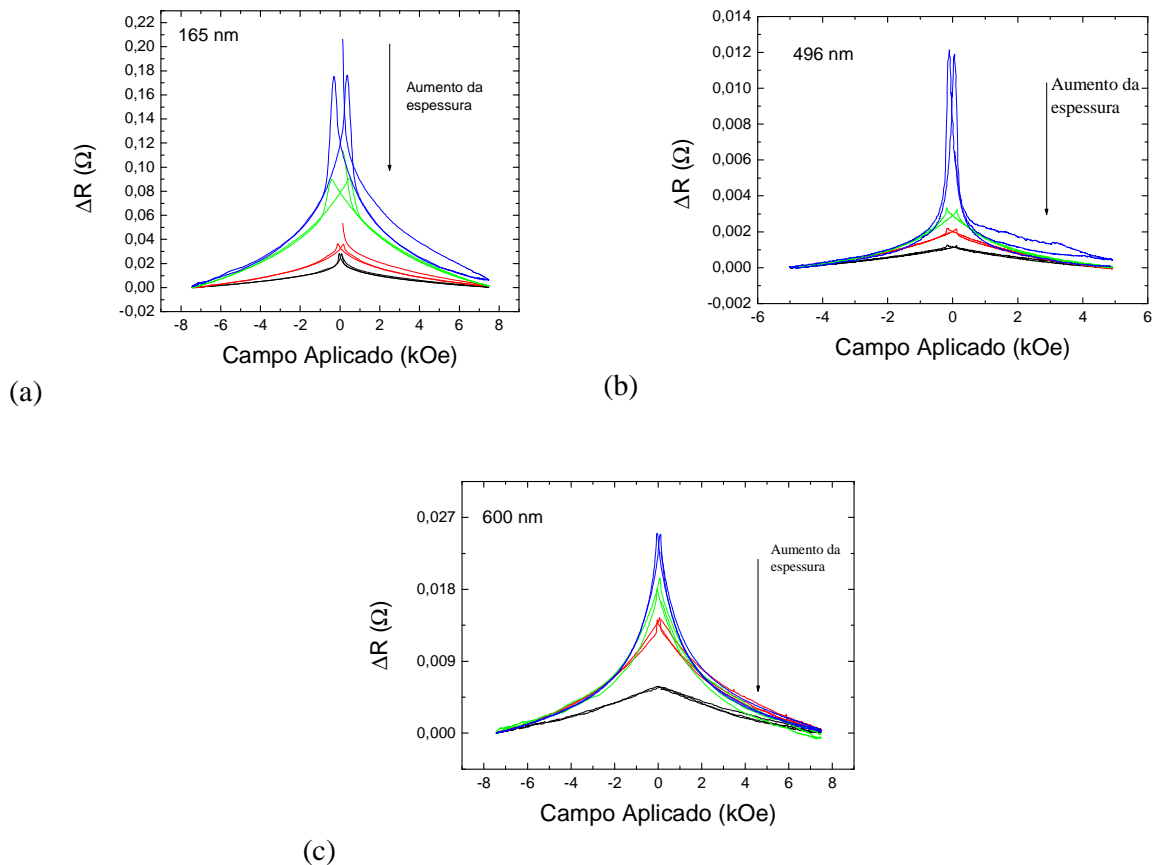


**Figura 8.3:** Variação da resistência em função do campo aplicado e da espessura para uma serie de redes porosas ( $d = 165$  nm), nas três configurações de medida.

Nos três gráficos da Figura 8.3 observam-se características comuns: (i)  $\Delta R$  diminui com o aumento da espessura da rede; (ii) as curvas apresentam uma componente histerética em baixos campos, típica da AMR convencional, com picos de resistência que coincidem com o campo coercivo; (iii) uma componente de MR negativa e reversível surge em altos campos, relacionada

com a rotação forçada dos momentos, obrigados a sair da orientação de mínima energia ditada pela presença dos poros; (iv) a componente histerética diminui com o aumento da espessura.

A Figura 8.4 mostra as curvas de MR, para a configuração transversal, para redes com diferentes tamanhos de poros. Observa-se que a componente histerética diminui, também, com o aumento dos poros da rede. A série de medidas da Figura 8.4 só pode ser apreciada no aspecto mais qualitativo, pois, como mencionado anteriormente, a qualidade das redes porosas de 496 nm, Figura 8.4(b) não está assegurada. Ou seja, não garantimos que a espessura das redes de 496 seja homogênea, e isso pode se refletir no comportamento magnetorresistivo.



**Figura 8.4:** Variação da resistência em função do campo aplicado e da espessura, na configuração transversal, para: (a)  $d = 165$  nm, (b)  $d = 496$  nm e (c)  $d = 600$  nm.

### 8.3.1 Interpretação das curvas de MR

Ainda não há na literatura uma descrição do comportamento magnetorresistivo do sistema em questão, pois a nanoestruturação na direção de crescimento é algo ainda pouco explorado. Os únicos trabalhos que investigaram a magnetorresistência em redes porosas fabricadas por EDLiN [26, 27] trabalharam somente com redes porosas espessas de Ni com várias camadas [26], ou então, com filmes de espessura  $t = 2R$  [27], quando o efeito magnetorresistivo é pequeno e pouco expressivo. As Figuras 8.3 e 8.4 mostram que os efeitos mais interessantes ocorrem para filmes de baixa espessura, em redes de poros de 165 nm.

Com a finalidade de promover um maior entendimento dos processos magnetorresistivos envolvidos nestas nanoestruturas, fizemos uma análise qualitativa destes resultados, partindo de informações disponíveis na literatura [3, 18]. Analisamos as curvas de MR de um filme poroso de cobalto com espessura aproximada de 18 nm, na rede porosa de 165 nm (curvas azuis, Figura 8.3). Nesta espessura os poros medidos têm aproximadamente 46 nm de raio e a distância entre poros vizinhos é de 73 nm. A base da descrição apresentada a seguir, é a configuração de domínios obtida por Zhukov [3] onde o raio do poro tem o mesmo valor que a distância entre eles, o que equivaleria, nas redes de 165 nm, a uma espessura de 11 nm.

Conforme descrito no Capítulo 2, o comportamento fenomenológico da resistividade, em função de um campo magnético  $H$  é dado por:

$$\rho(H) = \rho_{\perp} + D \cos^2\theta \quad (8.1)$$

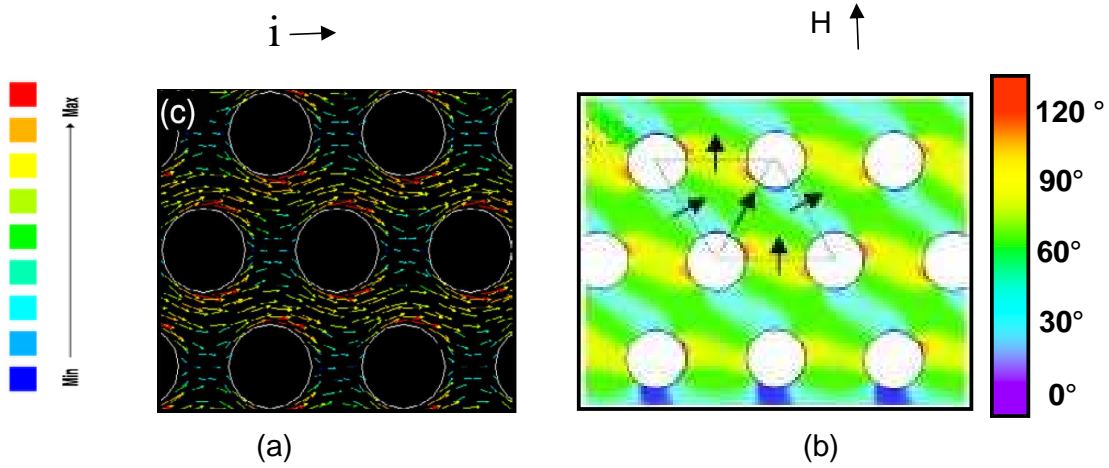
onde:  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização local e a corrente aplicada;

$D \equiv \rho_{//} - \rho_{\perp}$  é a diferença de resistividade nas configurações paralela e transversal.

No caso das redes porosas, a corrente e a magnetização assumem direções determinadas pela distribuição de poros, o que resulta em distribuições não homogêneas, como se vê na Figura 8.5. Em 8.5(a) mostra-se



a simulação da distribuição de correntes em uma rede hexagonal de poros cilíndricos [18]; em 8.5(b) mostra-se a simulação da configuração de domínios de uma rede porosa, fabricada por EDLiN, no estado de remanência, após a amostra ter sido magnetizada na direção indicada na figura.



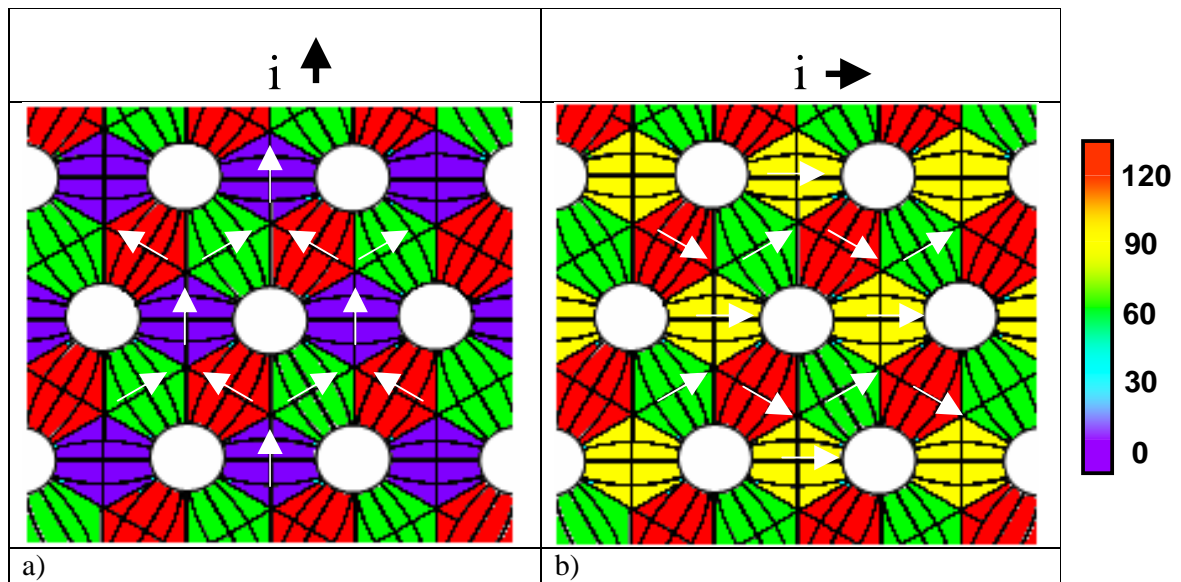
**Figura 8.5:** (a) distribuição de corrente em rede hexagonal de poros cilíndricos. Retirado da referência [18]. (b) configuração de domínios de uma rede porosa no estado de remanência. Retirado da referência [3].

Da conjunção dessas duas imagens conclui-se que em redes porosas a resistividade geral resulta da combinação de regiões de alta e baixa resistividade. Em particular, onde:

$$i \parallel B \rightarrow \cos^2\theta = 1, \rho = \rho_0 + D \rightarrow \text{máxima resistividade};$$

$$i \perp B \rightarrow \cos^2\theta = 0, \rho = \rho_0 \rightarrow \text{mínima resistividade}.$$

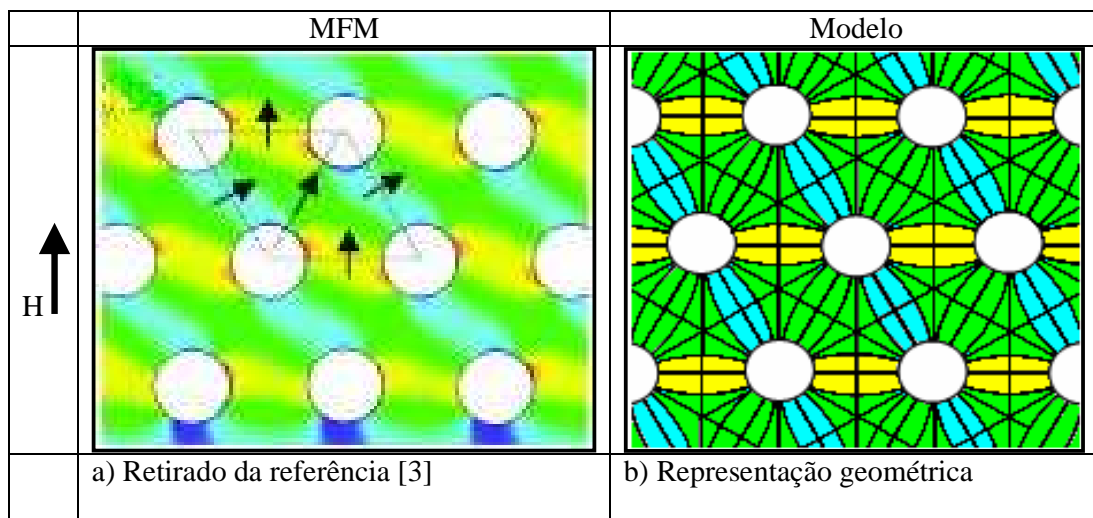
Tomando como referência a distribuição de correntes mostrada em 8.5(a) adotamos um modelo extremamente simplificado de distribuição de corrente (Figura 8.6), supondo que a mesma é obrigada a contornar os poros presentes na amostra, para duas direções de injeção: (a) vertical; (b) horizontal.



**Figura 8.6:** Representação da distribuição de corrente adotado para: (a) injeção de corrente vertical e (b) injeção de corrente horizontal.

A escala de cores para os ângulos está associada à direção do campo magnético, que supomos aplicado na direção vertical.

Como a direção da magnetização no interior da amostra não é uniforme, precisamos também de uma representação para a distribuição de domínios magnéticos. Baseados na Figura 8.5(b) representamos a mesma estrutura de domínios usando elementos geométricos de área conhecida. As distribuições de domínios, simulada e modelada, são comparadas na Figura 8.7.

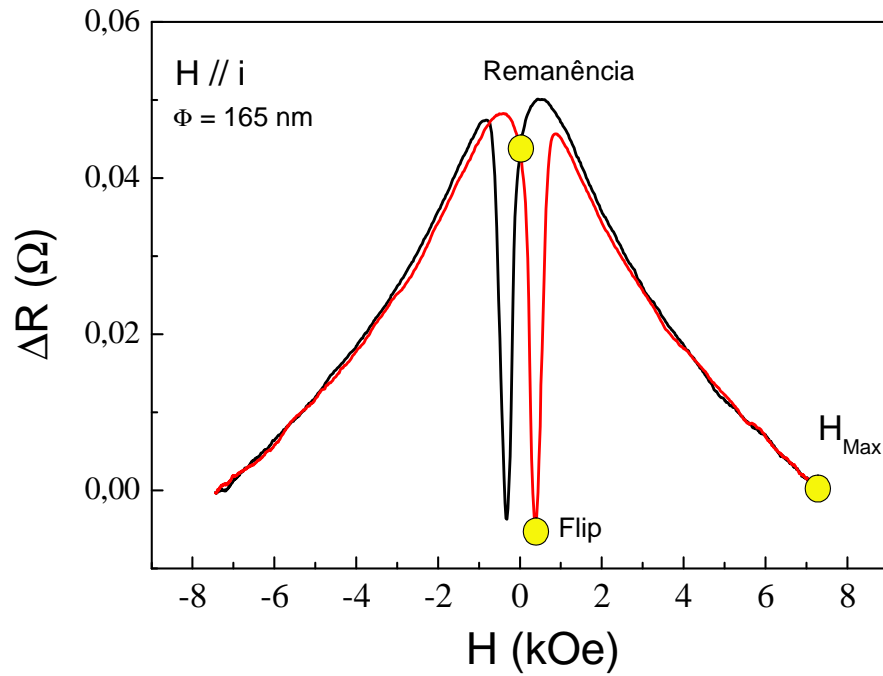


**Figura 8.7:** (b) representação de domínios baseada em (a)

Além do (i) estado de remanência representado na Figura 8.7(b), consideramos também:

- (ii) o estado de saturação, onde a magnetização se torna homogênea e aponta na direção do campo aplicado. Esse estado não foi observado experimentalmente em nossas medidas, pois não dispomos de campo suficiente para tal.
- (iii) o ponto de rotação dos domínios (*flip*), quando a direção do estado remanente se inverte. A reversão pode acontecer no plano (quando os domínios da Figura 8.7(b) ficam rodados de  $90^\circ$ ), ou fora do plano.

Os valores de resistência medidos para esses três estados estão indicados na Figura 8.8, para a configuração longitudinal.

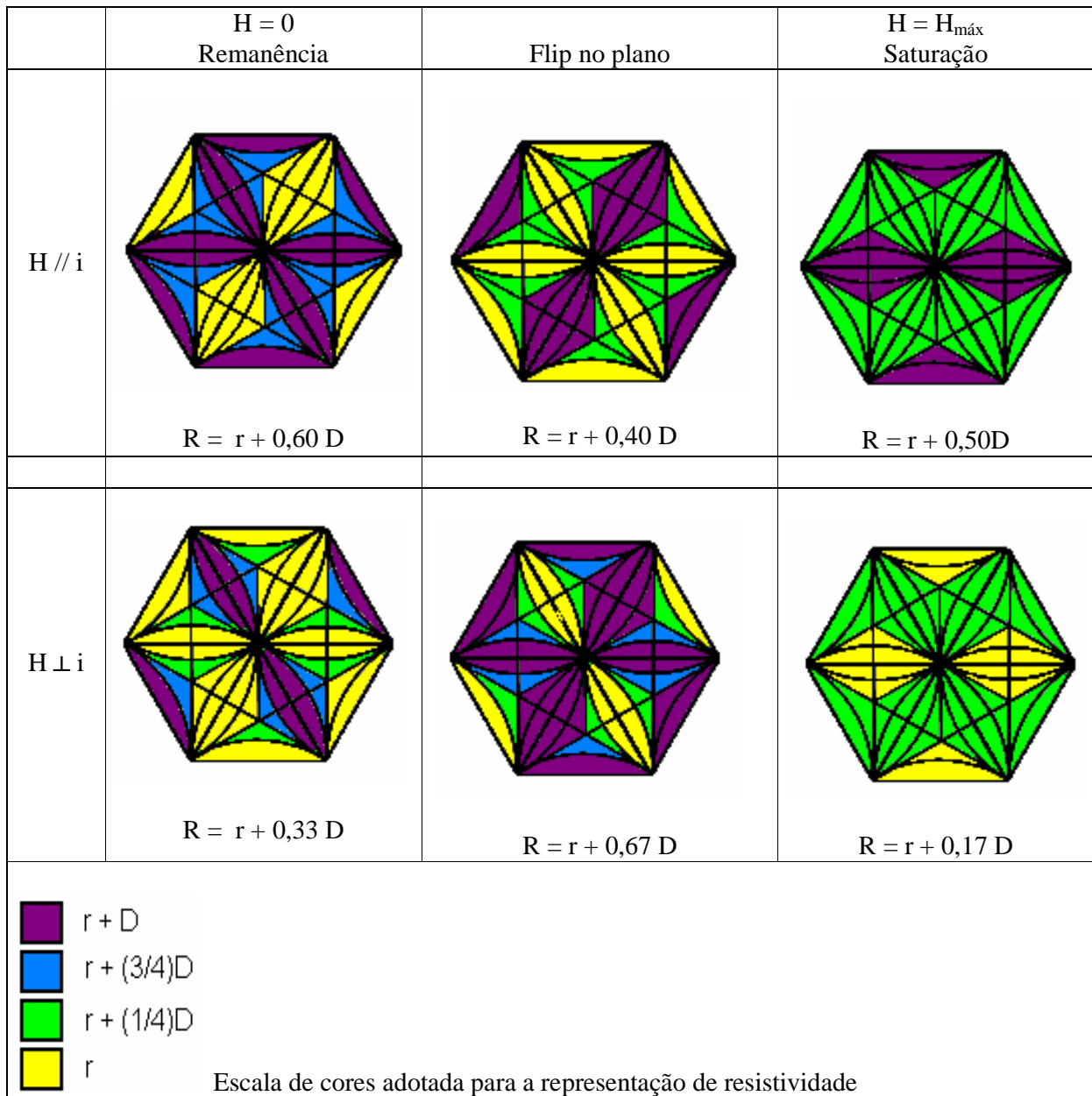


**Figura 8.8:** Curva experimental obtida na configuração longitudinal ( $d = 165 \text{ nm}$ ). Os círculos amarelos representam os estados analisados.

Aplicando a expressão 8.1 para as diferentes regiões da amostra obtêm-se os mapas de resistividade mostrados na Figura 8.9, para os três estados de magnetização descritos acima, e nas duas configurações de corrente,  $i // H$  e  $i \perp H$ . A resistividade global da porção hexagonal de rede, que consideramos ser

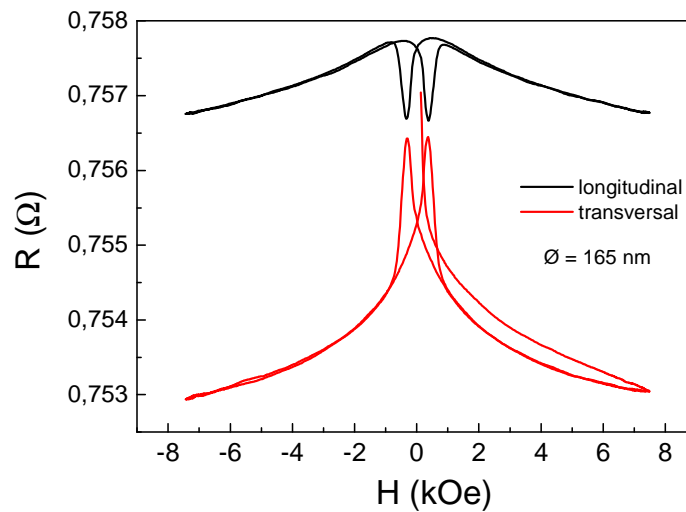
representativa de toda a amostra, foi obtida somando-se os valores de resistividade em cada região ( $R_i$ ), multiplicada pela área respectiva ( $S_i$ ). O total obtido foi normalizado pela área total considerada (Eq. 8.2):

$$R = \frac{\sum R_i S_i}{\sum S_i} \quad (8.2)$$



**Figura 8.9:** Distribuição de resistividade obtida a partir do cômputo entre os ângulos da distribuição de corrente e da configuração de domínios mostrados nas Fig. 8.6 e 8.7.

Os valores de  $R$  calculados para cada mapa de resistividade estão indicados na Figura 8.9. Observa-se que os valores calculados reproduzem, de maneira qualitativa, o comportamento observado da magnetorresistência. Na configuração longitudinal a remanência é um estado de alta resistividade, sendo que esta diminui no ponto de flip e na saturação. Na configuração transversal a remanência tem um valor de resistência intermediário entre o ponto de máximo (*flip*) e de mínimo (saturação). Além disso, a resistividade da configuração transversal é (quase) sempre menor que a resistividade medida na configuração longitudinal, o que está de acordo com a observação experimental (Figura 8.10).



**Figura 8.10:** Curvas experimentais obtidas nas configurações longitudinal (curva negra) e transversal (curva vermelha).

Na Tabela 8.1 são mostrados os valores calculados de  $\Delta R$ , da parte histerética ( $R_{flip} - R_{rem}$ ) e da parte reversível ( $R_{sat} - R_{rem}$ ), para as duas configurações de medida.

	$\Delta R_{\text{flip}}$	$\Delta R_{\text{sat}}$
	$R_{\text{flip}} - R_{\text{rem}}$	$R_{\text{sat}} - R_{\text{rem}}$
	Histerética	não-histerética
H // i	- 0,20 D	- 0,10 D
H $\perp$ i	+ 0,34 D	- 0,16 D
$\Delta R_{\perp} / \Delta R_{//}$	-1,7	+1.6
experimental	$\sim -1,9$	$\sim +1.6$

Tabela 8.1:

A concordância com os dados experimentais é muito boa e não descartamos a hipótese de que seja meramente fortuito, considerando-se todas as simplificações implícitas no modelo. De qualquer forma, esse cálculo simplificado auxilia na interpretação de algumas características das curvas de magnetorresistência:

(i) a porção histerética da curva está relacionada com a rotação coerente dos domínios presentes no estado remanente. Ou seja, a presença de uma porção histerética indica a existência de domínios. Vale lembrar que o grande apelo tecnológico das estruturas *antidots* é justamente a possibilidade de gerar domínios que estejam ancorados pela presença dos poros. As simulações da distribuição magnética em redes similares à nossa [3,18] e os dados experimentais de Zhukov [3] indicam (ver Fig. 8.7(a)) que essa possibilidade existe. Nossas medidas de magnetorresistência confirmam o fato. Tomando-se os picos de magnetorresistência como indicadores do valor de campo coercivo, temos que no filme de cobalto poroso mais fino, formado por esferas de 165 nm, o campo necessário para inverter a configuração de domínios é de aproximadamente 345 Oe. Este valor é aproximadamente 20 vezes mais alto que o campo coercivo (19 Oe) de um filme compacto de mesma espessura (ver Figura 5.12) e 2,5 maior que o maior  $H_C$  registrado em redes de cobalto estruturadas por EDLiN [3]. Outro ponto importante a ressaltar é a rapidez com que a reversão se processa, como se nota pela grande sensibilidade da curva de MR, cerca de 0,5 % / Oe, no ponto de maior inclinação.

(ii) a porção não histerética e reversível da curva está relacionada com a rotação forçada e gradual (não coerente) da magnetização, num processo chamado *curling*. Por exemplo, na configuração longitudinal, em campos baixos, a magnetização tende a seguir os contornos dos poros magnéticos, assim como a corrente, de forma que as duas direções são predominantemente paralelas. Com o aumento do campo magnético, uma fração crescente dos momentos é forçada a alinhar-se na direção do campo, afastando-se do paralelismo com a corrente, cuja distribuição permanece a mesma. Consequentemente, a magnetorresistência diminui. Observa-se que a porção não histerética da curva de MR aumenta com a espessura do filme, às custas da componente histerética. Nota-se também que a fração histerética da curva de MR, além de diminuir, também se alarga, indicando que o processo de reversão dos domínios se torna cada vez mais gradual. Ora, à medida que a espessura da rede se aproxima de  $t \sim R$ , onde  $R$  é o raio das esferas, os poros ficam muito próximos, aumentando a constrição da porção magnética do filme. Se por um lado isso contribui para o aumento do campo coercivo, como observado em [3], por outro lado, intensifica o processo de reversão gradual da magnetização, propiciado pela própria geometria do filme, que se torna mais tridimensional e constrita. Além disso, quanto maior o estreitamento da porção magnética, maior é o paralelismo entre magnetização e corrente, tornado-se mais difícil obter-se uma configuração perpendicular entre magnetização e corrente pela aplicação de campo magnético. Consequentemente, a amplitude de  $\Delta R$  diminui para filmes espessos.

(iii) a porção histerética diminui para redes de poros maiores: o campo coercivo do filme mais fino, nanoestruturado por máscara de 600 nm, é cerca de 80 Oe, valor somente 4 vezes maior que o campo coercivo de filme compacto de espessura equivalente (19 Oe). Nesse caso, os poros estão muito distantes entre si e a anisotropia causada pela sua presença não é forte o suficiente para ancorar domínios. A reversão da magnetização, portanto, ocorre de maneira mais gradual.

## Capítulo 9 – Conclusões e Perspectivas Futuras

A técnica de EDLIN, recentemente implantada no LabSiN abre um novo e promissor ramo de investigação tanto do ponto de vista tecnológico como em questões de ciência básica. Com este trabalho, procuramos ampliar nosso grau de conhecimento sobre a técnica em questão. Para uma compreensão sistemática e efetiva foi necessário seguir uma metodologia visando cercar o maior número possível de parâmetros envolvidos.

O objetivo principal foi determinar a influência da nanoestruturação nas propriedades magnéticas dos filmes eletrodepositados. Para isso partimos do conhecimento prévio acerca das propriedades de filmes compactos eletrodepositados em condições idênticas.

O conhecimento do fato de que os filmes de cobalto, em geral, apresentam uma dependência do campo coercivo como função da espessura, foi determinante na escolha do eletrólito utilizado. O eletrólito escolhido, inédito na literatura, decorre de nossa experiência anterior em banhos à base de citrato de sódio e apresenta como característica principal a baixa coercividade dos filmes, mesmo para baixas espessuras ( $\sim 15$  nm), como mostrado no Capítulo 5. Esse fato decorre, provavelmente, de sua baixa rugosidade superficial, mas essa hipótese ainda precisa ser confirmada.

Ligas de NiFe eletrodepositadas sobre substratos semicondutores, constituem-se por si só em um interessante tema de estudo, pois é possível alterar significativamente suas propriedades apenas alterando a composição. No Capítulo 6 foi apresentado todo o processo de implantação e caracterização da produção de filmes eletrodepositados destas ligas (com composição entre 78 e 93 % de Ni), sobre silício, sem o uso de camadas semente. Investigou-se o comportamento magnético através das curvas de histerese e AMR. Estas indicaram a presença de um eixo de fácil magnetização fora do plano da amostra para ligas mais ricas em Ni. Medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram a presença de uma região onde a magnetização está orientada num ângulo entre 25° e 30° em relação à normal à sua superfície.



Obtivemos a otimização do processo de eletrodeposição de redes porosas de cobalto e de NiFe, bem como um profundo conhecimento dos parâmetros que influenciam a obtenção de um filme com espessura homogênea. Este fato nos permitiu investigar a evolução do comportamento magnetorresistivo (fato inédito na literatura) em função da espessura do filme. Com base nas curvas de magnetorresistência e em uma distribuição de domínios obtida na literatura, desenvolvemos um modelo simples que explica qualitativamente o comportamento observado em redes porosas de cobalto. Mostramos que os efeitos mais interessantes estão relacionados com redes nanoestruturadas com esferas de diâmetro pequeno, na faixa de 150 nm e filmes finos, com espessura menor que o raio das esferas.

Apesar do trabalho realizado resta ainda uma série de questões em aberto, que dependem de uma caracterização mais detalhada da morfologia dos depósitos e outras novas questões, decorrentes do trabalho e que merecem ser investigadas em maior detalhe.

Dentre as linhas de investigação propostas para trabalhos futuros, elencamos:

- 1) Determinação da rugosidade superficial de filmes finos compactos de cobalto eletrodepositados a partir do eletrólito CoCuCit, e de filmes finos compactos de NiFe, o que exige medidas de raios-X, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução.
- 2) Investigação da influência das máscaras de nanoesferas sobre o processo de difusão iônica e sobre a rugosidade superficial dos filmes nanoestruturados.
- 3) Confirmação da existência de efeitos de menisco que afetam o preenchimento compacto dos interstícios e sua quantificação.

Resolvidas estas questões mais prementes, intimamente relacionadas com a qualidade do filme nanoestruturado, abre-se um imenso leque de oportunidades de investigação de propriedades magnéticas, estáticas e dinâmicas, em filmes e multicamadas porosas magnéticas.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schüller. “*Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties*”, J. Magn. Magn. Mater. **256**, 449 (2003).
- [2] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir. “*Natural Lithography*”, Appl. Phys. Lett. **41**, 377 (1982).
- [3] A. A. Zhukov, A. V. Goncharov, P. A. J de Groot, M. A. Ghanem, P. N. Bartlett, R. Boardman, H. Fangohr, V. Novosad, G. Karapetrov. “*Oscillatory thickness dependence of the coercive field in magnetic three-dimensional antidot arrays*”, Appl. Phys. Lett. **88**, 062511 (2006).
- [4] R. Skomski. “*Nanomagnetics*”, J. Phys. Condens. Matter **15**, R841 (2003).
- [5] C. A. Ross, H. I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham, R. J. Ram. “*Fabrication of patterned media for high density magnetic storage*”, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 3168 (1999).
- [6] R. P. Cowburn, A. O. Adeyeye, J. A. C. Bland. “*Magnetic domain formation in lithographically defined antidot Permalloy arrays*”, Appl. Phys. Lett. **70**, 2309 (1997).
- [7] L. J. Heyderman, F. Nolting, C. Quitmann. “*X-ray photoemission electron microscopy investigation of magnetic thin film antidot arrays*”, Appl. Phys. Lett. **83**, 1797 (2003).
- [8] D. R. Lee, G. Srajer, M. R. Fitzsimmons, V. Metlushko, S. K. Sinha. “*Polarized neutron scattering from ordered magnetic domains on a mesoscopic permalloy antidot array*”, Appl. Phys. Lett. **82**, 82 (2003).
- [9] A. Y. Toporov, R. M. Langford, A. K. Petford-Long. “*Lorentz transmission electron microscopy of focused ion beam patterned magnetic antidot arrays*”, Appl. Phys. Lett. **77**, 3063 (2000).
- [10] P. Vavassori, G. Gubiotti, G. Zangari, C. T. Yu, H. Yin, H. Jiang, G. J. Mankey. “*Lattice symmetry and magnetization reversal in micron-size antidot arrays in Permalloy film*”, J. Appl. Phys. **91**, 7992 (2002).
- [11] I. Guedes, M. Grimsditch, V. Metlushko, P. Vavassori, R. Camley, B. Ilic, P. Neuzil, R. Kumar. “*Magnetization reversal in an Fe film with an array of elliptical holes on a square lattice*”, Phys. Rev. B **67**, 024428 (2003).

- [12] S. P. Li, W. S. Lew, J. A. C. Bland, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, M. Natali, Y. Chen. “*Magnetic domain confinement by anisotropy modulation*”, Phys. Rev. Lett. **88**, 087202 (2002).
- [13] M. B. A. Jalil. “*Bit isolation in periodic antidot arrays using transverse applied fields*”, J. Appl. Phys. **93**, 7053 (2003).
- [14] L. Torres, L. Lopez-Diaz, O. Alejos. “*Micromagnetic analysis of recording processes in periodic antidot arrays: Interaction between adjacent bits*”, J. Appl. Phys. **87**, 5645 (2000).
- [15] L. Torres, L. Lopez-Diaz, J. Iniguez. “*Micromagnetic tailoring of periodic antidot permalloy arrays for high density storage*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 3766 (1998).
- [16] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, Y. H. Wu, M. B. A. Jalil. “*Current inhomogeneity effect in single-layer ferromagnetic antirectangular structures*”, J. Appl. Phys. **97**, 023521 (2005).
- [17] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, N. Singh, Y. S. Huang, Y. H. Wu. “*Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays*”, Phys. Rev. B **72**, 174426 (2005).
- [18] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, N. Singh. “*Magnetic antidot nanostructures: effect of lattice geometry*”, Nanotechnology **17**, 1629 (2006).
- [19] A. O. Adeyeye, J. A. C. Bland, C. Daboo. “*Magnetic properties of arrays of ‘holes’ in  $Ni_{80}Fe_{20}$  films*”, Appl. Phys. Lett. **70**, 3164 (1997).
- [20] C. T. Yu, M. J. Pechan, G. J. Mankey. “*Dipolar induced, spatially localized resonance in magnetic antidot arrays*”, Appl. Phys. Lett. **83**, 3948 (2003).
- [21] C. T. Yu, M. J. Pechan, W. A. Burgei, G. J. Mankey. “*Lateral standing waves in permalloy antidot arrays*”, J. Appl. Phys. **95**, 6648 (2004).
- [22] Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, V. K. Vlasko-Vlasov, W. K. Kwok, D. J. Miller, J. M. Hiller, R. E. Cook, G. A. Willing, G. W. Crabtree. “*Nickel antidot arrays on anodic alumina substrates*”, Appl. Phys. Lett. **81**, 2869 (2002).
- [23] F. J. Castaño, K. Nielsch, C. A. Ross, J. W. A. Robinson, R. Krishnan. “*Anisotropy and magnetotransport in ordered magnetic antidot arrays*”, Appl. Phys. Lett. **85**, 2872 (2004).
- [24] Y. G. Ma, S. L. Lim, C. K. Ong. “*Evolution of magnetic and transport properties in pore-modified CoAlO antidot arrays*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 935 (2007).

- [25] A. A. Zhukov, A. V. Goncharov, P. A. J. de P.Groot, M. A. Ghanem, I. S. El-Hallag, P. N. Bartlett, R. Boardman, H. Fangohr, V. Novosad, G. Karapetrov. "*Oscillatory thickness dependence of the coercive field in three-dimensional anti-dot arrays from self-assembly*", J. Appl. Phys. **97**, 10J101 (2005).
- [26] Y. Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, P. C. Searson. "*Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures*", J. Electrochem. Soc. **154**, D65 (2007).
- [27] M. E. Kiziroglou, X. L. Li, D. C. Gonzalez, C. H. de Groot, A. A. Zhukov, P. A. J. de Groot, P. N. Bartlett. "*Orientation and symmetry control of inverse sphere magnetic nanoarrays by guided self-assembly*", J. Appl. Phys. **100**, 113720 (2006).
- [28] R. O'Handley. "Modern Magnetic Materials: principles and applications", Eds. John Wiley & Sons (2000).
- [29] M. Paunovic. "*Fundamentals of electrochemical deposition*", Eds. John Wiley & Sons (1998).
- [30] A. X. Araujo. "*Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCo*", Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2005).
- [31] M. Cerisier, K. Attenborough, J. P. Celis, C. van Haesendonck. "*Structure and magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si(100)*", Appl. Surf. Sci. **166**, 154 (2000).
- [32] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa. "*Morphology and magnetic properties of Co thin films electrodeposited on Si*", J. Electrochem. Soc. **149**, C274 (2002).
- [33] A. Q. Schervenski. "*Ligas metálicas de Cu-Ni eletrodepositadas em silício*", Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2000).
- [34] M. Troyon, L. Wang. "*Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers*", Appl. Surf. Sci. **103**, 517 (1996).
- [35] T. Osaka. "*Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century*", Electrochim. Acta **45**, 3311 (2000).
- [36] R. H. Norton. "*4-Point Magnetoresistivity Measurements*", IEEE Trans. Magn. **19**, 1579 (1983).
- [37] A. S. da Rocha. "*Magnetotransporte em sistemas nanoestruturados de Co/Cu*", Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2006).

- [38] D. Lan, Y. R. Wang, Y. Yu, W. J. Ma, C. Li. "Improving nucleation in the fabrication of high-quality 3D macro-porous copper film through the surface-modification of a polystyrene colloid-assembled template", Chin. Phys. **16**, 468 (2007).
- [39] B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González. "On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes", J. Electrochem. Soc. **146**, 1005 (1999).
- [40] B. R. Scharifker, G. Hills. "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", Electrochim. Acta **28**, 879 (1983).
- [41] B. R. Scharifker, J. Mostany. "3-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. 1. Number density of active sites and nucleation rates per site", J. Electroanal. Chem. **177**, 13 (1984).
- [42] A. P. B. Tufaile. "O Magnetômetro a Efeito Kerr em Baixas Temperaturas e o Filme Amorfo de Dy-Co", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, USP (1996).
- [43] R. P. Hunt. "Magneto-Optic Scattering from Thin Solid Films", J. Appl. Phys. **38**, 1652 (1967).
- [44] P. C. Andricacos, L. T. Romankiw in: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Vol. 3, eds. H. Gerisher e C. W. Tobias, New York (1994).
- [45] L. T. Romankiw. "A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS", Electrochim. Acta **42**, 2985 (1997).
- [46] L. J. Gao, G. W. Anderson, P. R. Norton, Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, M. J. Graham. "Electrodeposition and characterization of magnetic Ni-Fe thin films on InP(100) surfaces", J. Appl. Phys. **78**, 5795 (1995).
- [47] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradech, P. R. Norton. "Characterization of permalloy thin films electrodeposited on Si(100) surfaces", J. Appl. Phys. **81**, 7595 (1997).
- [48] E. R. Spada, L. S. de Oliveira, A. S. da Rocha, A. A. Pasa, G. Zangari, M. L. Sartorelli. "Thin films of  $Fe_xNi_{1-x}$  electroplated on silicon (100)", J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, E891 (2004).
- [49] V. C. Kieling. "Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys", Surf. Coat. Technol. **96**, 135 (1997).

- [50] A. Afshar, A. G. Dolati, M. Ghorbani. “*Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from choride-citrate-glycolic acid solutions*”, Mater. Chem. Phys. **77**, 352 (2003).
- [51] P. Tsay, C. C. Hu. “*Non-anomalous codeposition of iron-nickel alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies*”, J. Electrochem. Soc. **149**, C492 (2002).
- [52] N. Zech, D. Landolt. “*The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes*”, Electrochim. Acta **45**, 3461 (2000).
- [53] K. Y. Sasaki, J.B. Talbot. “*Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate baths I. Experimental study*”, J. Electrochem. Soc. **145**, 981 (1998).
- [54] J. Horkans. “*Role of buffers and anions in NiFe electrodeposition*”, J. Electrochem. Soc. **126**, 1861 (1979).
- [55] T. M. Harris, J. L. S. Wilson, M. Bleakley. “*Effect of ethylenediamine on the electrodeposition of Ni-Fe alloys*”, J. Electrochem. Soc. **146**, 1461 (1999).
- [56] G. H. Cockett, E. S. Spencer-Timms. “*Variation of composition with thickness in thin electrodeposited films of niquel-iron alloys*”, J. Electrochem. Soc. **108**, 906 (1961).
- [57] J. M. Quemper, S. Nicolas, J. P. Gilles, J. P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina, E. Dufour-Gergam. “*Permalloy electroplating through photoresist molds*”, Sens. Actuators A **74**, 1 (1999).
- [58] J. B. M. Cunha, L. S. de Oliveira, E. R. Spada, B. Hallouche. “*Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Properties in thin films of  $Fe_xNi_{100-x}$  electroplated on silicon (100)*”, Appl. Surf. Sci. **254**, 347 (2007).
- [59] J.P. Eymery, W. Al-Khoury, P. Goudeau, A. Fnidiki. “*Mössbauer investigation of  $Fe_{1-x}Cr_x$  films grown by ion-beam sputter deposition*”, Physica B **381**, 297 (2006).
- [60] N. Saito, H. Fujiwara, Y. Sugita. “*New type of magnetic domain structure in negative magnetostriction Ni-Fe films*”, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 421 (1964).
- [61] A. Stein, R. C. Schrodén. “*Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond*”, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **5**, 553 (2001).
- [62] U. C. Fischer, H. P. Zingsheim. “*Sub-microscopic pattern replication with visible light*”, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 881 (1981).

- [63] L. B. Xu, W. L. Zhou, M. E. Kozlov, I. I. Khayrullin, I. Udod, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, J. B. Wiley. "*Metal Sphere Photonic Crystals by Nanomolding*", J. Am. Chem. Soc. **123**, 763 (2001).
- [64] H. W. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein. "*Preparation and structure of 3D ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating*", Chem. Commun. **16**, 1477 (2000).
- [65] P. N. Bartlett, M. A. Ghanem, I. S. El-Hallag, P. de Groot, A. Zhukov. "*Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates*", J. Mater. Chem. **13**, 2596 (2003).
- [66] J. E. G. J. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks, D. van Maekelbergh, J. J. Kelly, W. L. Vos. "*Electrochemical Assembly of Ordered Macropores in Gold*", Adv. Mater. **12**, 888 (2000).
- [67] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida. "*Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel*", Langmuir **18**, 3886 (2002).
- [68] P. V. Braun, P. Wiltzius. "*Microporous materials - Electrochemically grown photonic crystals*", Nature **402**, 603 (1999).
- [69] T. Cassagneau, F. Caruso. "*Semiconducting Polymer Inverse Opals Prepared by Electropolymerization*", Adv. Mater. **14**, 34 (2002).
- [70] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida. "*Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids*", Chem. Commun. **17**, 1613 (2000).
- [71] E. F. Jasinski. "*Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício*", Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [72] M. R. Newton, K. A. Morey, Y. H. Zhang, R. J. Snow, M. Diwekar, J. Shi, H. S. White. "*Anisotropic Diffusion in Face-Centered Cubic Opals*", Nano Lett. **4**, 875 (2004).
- [73] L. Xu. "*Fabrication of Three-Dimensionally Ordered Nanostructured Materials Through Colloidal Crystal Templating*", Tese de Doutorado, Universidade de New Orleans (2004).
- [74] N. D. Denkov, O. D. Veleev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama. "*Mechanism of formation of 2-dimensional crystals from latex particles on substrates*", Langmuir **8**, 3183 (1992).

- [75] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov. "*Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*", Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **6**, 383 (2001).
- [76] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven. "*Spin Coating - One-Dimensional Model*", J. Appl. Phys. **66**, 5185 (1989).
- [77] W. Gil, D. Görlitz, M. Horisberger, J. Koetzler. "*Magnetoresistance anisotropy of polycrystalline cobalt films: Geometrical-size and domain effects*", Phys. Rev. B **72**, 134401 (2005).
- [78] T. G. S. M. Rijks, S. K. Lenczowski, R. Coehoorn, W. J. M. de Jonge. "*In-plane and out-plane anisotropic magnetoresistance in  $Ni_{80}Fe_{20}$  thin films*", Phys. Rev. B **56**, 362 (1997).
- [79] T. T. Chen, V. A. Marsocci. "*Transverse magnetoresistivity anisotropy measurements and the geometrical size effect in nickel thin films*", J. Appl. Phys. **43**, 1554 (1972).